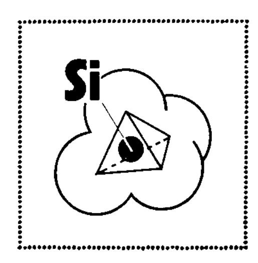
В. С. ГОРШКОВ
В. Г. САВЕЛЬЕВ Н. Ф. ФЕДОРОВ

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ СИЛИКАТОВ И ДРУГИХ ТУГОПЛАВКИХ СОЕДИНЕНИЙ



Допущено Министерством высшего и среднего специального образования СССР в качестве учебника для студентов высших учебных заведений, обучающихся по специальности «Химическая технология тугоплавких неметаллических и силикатных материалов»



Москва „Высшая школа" 1988

ББК 24.5
Г70
УДК 541.1

Рецензенты: кафедра химической технологии вяжущих веществ Новочеркасского политехнического института (зав. кафедрой проф. П. П. Гайджуров) и проф. А. И. Бережной (Всесоюзный заочный политехнический институт)

Горшков В. С. и др.
Г70 Физическая химия силикатов и других тугоплавких соединений: Учеб. для вузов по спец. «Хим. технология тугоплав. неметал. и силикат. материалов. В. С. Горшков, В. Г. Савельев, Н. Ф. Федоров. — М.: Высш. шк. — 1988. — 400 с.: ил.
ISBN 5—06—001389—8

В учебнике на основе современных представлений о строении атома и теории химической связи изложены основные сведения о свойствах силикатных и других тугоплавких соединений в различных состояниях. Рассматриваются основы учения о фазовых равновесиях, правила работы с диаграммами состояния гетерогенных систем и конкретные диаграммы состояния силикатных систем. Отдельный раздел учебника посвящен теории и практике основных процессов, сопровождающих высокотемпературный синтез силикатных и других тугоплавких соединений, в том числе твердофазовых реакций, процессов спекания, рекристаллизации и кристаллизации.

Г $\frac{1805000000(4309000000) - 405}{001(01)-88}$ 68—88 ББК 24.5 541

ISBN 5—06—001389—8

Светлой памяти
Владимира Васильевича Тимашева
посвящается

ПРЕДИСЛОВИЕ

Интенсификация процессов в промышленности, в том числе химической, металлургической, энергетической, строительных материалов и других, привела к необходимости расширения ассортимента и создания новых видов материалов с особыми свойствами, в частности на основе силикатов и других тугоплавких неметаллических соединений. К ним относятся сверхогнеупорные, высокопрочные, термостойкие и износостойкие материалы, часто работающие в экстремальных условиях, типа оксидной и бескислородной керамики, специальные виды стекол, быстротвердеющие и высокопрочные вяжущие и т. д. Крупные успехи в этом направлении, достигнутые в последнее время, стали возможны благодаря быстрому развитию соответствующей научной базы — теоретическим и экспериментальным исследованиям в области физикохимии силикатов и других тугоплавких неметаллических соединений.

Физическая химия силикатов является самостоятельной дисциплиной, которая традиционно включает в себя разделы, посвященные учению о фазовых равновесиях и диаграммах состояния гетерогенных систем, строению и свойствам силикатов в различных со-

стояниях, а также процессам, обусловливающим формирование силикатных продуктов при высокотемпературном синтезе. При сохранении в этом отношении преемственности с ранее изданными учебниками и учебными пособиями по этой дисциплине в данном учебнике расширен объем рассматриваемых соединений, в который помимо силикатов включены некоторые тугоплавкие несиликатные соединения типа оксидов, карбидов, боридов, нитридов, силицидов. Кроме того, сделан акцент на наиболее важные для технологии силикатов и других тугоплавких неметаллических соединений вопросы с позиций современных представлений физикохимии.

В разделе о силикатах и других тугоплавких соединениях в кристаллическом состоянии большое внимание уделено рассмотрению полиморфизма и дефектов кристаллической решетки. Без знания этих вопросов невозможно понять многие свойства кристаллических веществ и процессы их образования. В этом же разделе описаны основные особенности структуры и свойств силикатов, простых и сложных оксидов, карбидов, боридов, нитридов, силицидов. Подробно изложены современные взгляды на строение и свойства расплавов силикатов и силикатов в стеклообразном состоянии.

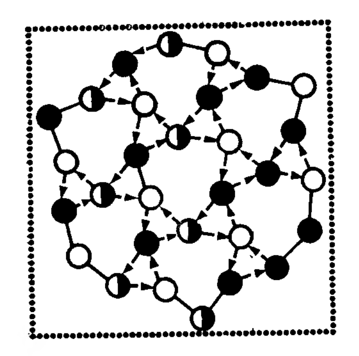
Учитывая большое значение коллоидно-химических явлений для объяснения процессов, происходящих при синтезе керамики, стекол, гидратации и твердении цементов, большой раздел учебника посвящен свойствам веществ в высокодисперсном состоянии применительно к силикатным системам.

Методологически по-новому изложен раздел о фазовых равновесиях и диаграммах состояния гетерогенных систем. При рассмотрении диаграмм состояния вместо обычно принятого последовательного изучения отдельных типов диаграмм состояния сначала описаны все основные элементы их строения, а затем уже на примере отдельных типов диаграмм — правила работы с ними. Подобный способ изложения позволяет получить более целостное представление о геометрических особенностях диаграмм состояния и более глубоко освоить правила работы с ними.

В отдельном разделе учебника рассматриваются теории и закономерности основных процессов, сопровождающих высокотемпературный синтез силикатов и других тугоплавких неметаллических материалов, в частности процессов твердофазового взаимодействия, спекания, рекристаллизации, кристаллизации из жидкой фазы. Описание этих процессов сопровождается практическими рекомендациями, позволяющими осуществить правильный выбор оптимальных параметров их проведения.

Авторы выражают благодарность за ценные замечания, сделанные при рецензировании рукописи, профессору А. И. Бережному, коллективу кафедры технологии вяжущих веществ Новочеркасского политехнического института и заведующему кафедрой доктору технических наук профессору П. П. Гайджурову.

Авторы



1 СИЛИКАТЫ И ДРУГИЕ ТУГОПЛАВКИЕ СОЕДИНЕНИЯ В РАЗЛИЧНЫХ СОСТОЯНИЯХ

Силикаты и другие тугоплавкие соединения составляют основу многих технически важных продуктов и изделий. Эти соединения присутствуют в них в кристаллическом и аморфном (стеклообразном) состояниях, часто имеют высокую (коллоидную) степень дисперсности. При получении многих силикатных материалов большое влияние на процессы синтеза и, следовательно, свойства конечного продукта оказывает образующаяся при высоких температурах жидкая фаза (расплав).

Состав, структура и свойства отдельных соединений и фаз, в виде которых силикаты и другие тугоплавкие соединения участвуют в процессах синтеза и присутствуют в готовых технических продуктах, оказывают большое влияние на свойства этих продуктов. Свойства соединений решающим образом зависят от особенностей их строения на атомном уровне, типа реализуемой в них химической связи, степени дефектности и характера дефектов решетки кристаллических тел. Для многих силикатов и других тугоплавких соединений характерен полиморфизм, оказывающий нередко большое влияние как на процесс синтеза, так и на конечные свойства технических продуктов.

Поэтому знание особенностей строения и свойств силикатных и других тугоплавких соединений в кристаллическом, жидком, стеклообразном и коллоидном состояниях дает возможность целенаправленно воздействовать на процесс их синтеза и получать материалы с заранее заданными эксплуатационными характеристиками.

ГЛАВА 1

ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ В СИЛИКАТАХ И ДРУГИХ ТУГОПЛАВКИХ СОЕДИНЕНИЯХ

1.1. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ Si—O И Si—O—Si

В силикатах, представляющих собой кислородные соединения кремния, основу структуры которых составляют изолированные или связанные друг с другом через общие атомы кислорода тетраэдрические группы $[SiO_4]^{4-}$, особая роль принадлежит связи Si—O и связи Si—O—Si (силоксановая связь).

Ранее связь Si—O считалась в основном ионной, а силикаты описывались как ионные соединения, в основе структуры которых лежит комплексный ион $[SiO_4]^{4-}$. По современным представлениям связь Si—O является ковалентно-ионной с преимущественным преобладанием доли ковалентной связи. По данным Л. Полинга, ионность связи в SiO_2 оценивается порядком 35%. Другим доказательством значительной доли ковалентности связи Si — O является величина определенного экспериментально и рассчитанного теоретически эффективного заряда атомов кремния и кислорода в кремнеземе и некоторых силикатах. Еще в 20-е годы У. Брегг на основе рентгеноструктурных исследований SiO_2 (кварца) оценивал эффективный заряд на кремнии $+2e^-$, а на кислороде $-1e^-$. Последующими экспериментальными исследованиями и расчетами электронной структуры тетраэдрической группы $[SiO_4]$ определены еще меньшие эффективные заряды на кислороде, как правило, далеко не достигающие $-1e^-$, что свидетельствует о невозможности полного разделения зарядов между кремнием и кислородом. На преимущественное преобладание в SiO_2 ковалентной связи указывают также данные о распределении электронной плотности, термохимические исследования, отсутствие заметной электрической проводимости в кристаллических модификациях SiO_2 и кварцевом стекле даже при температурах значительно выше температуры плавления, а также некоторые квантово-механические расчеты степени ионности связи в SiO_2.

Рассмотрим квантово-механическую модель образования связей Si — O в элементарной тетраэдрической группе $[SiO_4]$ и связей

Si — O — Si при соединении тетраэдров через общие вершины (атомы кислорода) в кремнекислородные комплексы.

Атом кремния в нормальном состоянии имеет электронную конфигурацию $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$, а в возбужденном состоянии — $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1 3p^3$, т. е. в возбужденном состоянии имеет 4 неспаренных электрона — один на 3*s*- и три на 3*p*-орбиталях. При образовании связей для атома кремния характерна sp^3-гибридизация этих орбиталей с образованием четырех равноценных гибридных sp^3-орбиталей, ориентированных в пространстве к четырем вершинам правильного тетраэдра под углом 109°28′ друг к другу. Кроме того, следует отметить, что у атома кремния в третьем электронном слое ($n=3$, максимальное число электронов $2n^2=18$) остаются вакантными (незанятыми электронами) все 3*d*-орбитали (пять квантовых ячеек). У атома кислорода энергетические уровни 2*s*- и 2*p*-орбиталей близки друг к другу, что способствует их гибридизации, причем возможными вариантами для атома кислорода являются sp^3-, sp^2- и *sp*- гибридизации орбиталей, а в образовании связей могут принимать участие все шесть электронов внешнего (второго) электронного слоя. В этом слое у атома кислорода находятся два неспаренных электрона, которые могут образовывать связь по обменному механизму, и две пары спаренных электронов. Последние могут образовывать связь по донорно-акцепторному механизму, однако для этого у атомов-партнеров по связи должны иметься свободные орбитали, способные принимать спаренные электроны атома кислорода. Такими орбиталями у атома кремния могут служить вакантные 3*d*-орбитали.

При образовании связи с кислородом атом кремния использует свои 4 гибридные sp^3-орбитали, тетраэдрически расположенные в пространстве. За счет перекрывания этих орбиталей с одной из двух 2*p*-орбиталей атома кислорода с неспаренными электронами образуются четыре равноценные одинарные σ-связи, т. е. возникает тетраэдрическая группа $[SiO_4]$ с углом связи Si — O, равным 109°28′, причем каждый кислород использует на эту связь один из своих неспаренных электронов на 2*p*-орбитали.

Можно предположить, что при образовании связи Si—O—Si (т. е. при связывании тетраэдрических групп $[SiO_4]$ через общие атомы кислорода) атом кислорода отдает для связи со вторым атомом кремния прежде всего свой второй неспаренный электрон на 2*p*-орбитали. Поскольку различные *p*-орбитали расположены в пространстве под углом 90° друг к другу, угол связи Si — O — Si в этом случае должен быть прямым. Однако многочисленные рентгенографические и нейтронографические исследования показывают, что угол связи Si — O — Si не составляет 90°, а изменяется в различных модификациях кремнезема и силикатах в кристаллическом и стеклообразном состояниях в довольно широких пределах от 120 до 180° (табл. 1).

Этот факт является весьма важным, так как угол связи определяет взаимное расположение тетраэдрических групп $[SiO_4]$ в пространстве и, следовательно, структуру и свойства различных силикатов.

Таблица 1. **Параметры связи Si—O—Si в различных модификациях кремнезема**

Модификация	Межъядерное расстояние Si—O, нм	Угол связи Si—O—Si, град
β-Кварц (низкотемпературный)	0,159 ... 1,61	**143 ... 147**
α-Кварц (высокотемпературный)	0,162	**146 ... 155**
β-Кристобалит (низкотемпературный)	0,159 ... 0,162	**147 ... 150**
α-Кристобалит (высокотемпературный)	0,154 ... 0,169	**152 ... 180**
Стеклообразный кремнезем	0,162	120 ... 180

Механизм образования связей атомом кислорода с двумя атомами кремния, объясняющий возникновение угла связи, существенно отличающегося от 90°, можно, исходя из различных возможных вариантов гибридизации орбиталей атома кислорода, интерпретировать следующим образом (рис. 1).

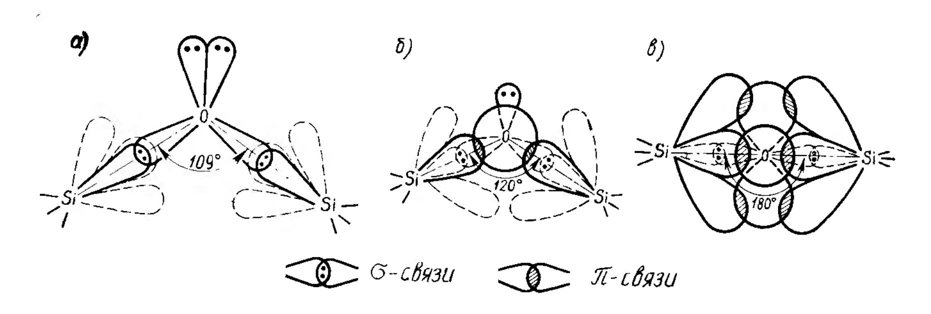


Рис. 1. Схемы связей Si—O—Si при различной гибридизации орбиталей кислорода:

а — sp^3-гибридизация; *б* — sp^2-гибридизация; *в* — *sp*-гибридизация

При sp^3-гибридизации орбиталей атома кислорода смешиваются одна 2*s*- и три 2*p*-орбитали с образованием четырех гибридных sp^3-орбиталей, направленных тетраэдрически под углом 109°28′ по отношению друг к другу. На двух из этих четырех гибридных орбиталях находится по одному неспаренному электрону. Эти орбитали образуют две σ-связи с двумя атомами кремния за счет перекрывания с одной sp^3-орбиталью каждого атома кремния (угол связи Si — O — Si 109°28′). Две другие гибридные sp^3-орбитали атома кислорода, на которых находятся спаренные электроны, участия в образовании связей не принимают (рис. 1, *а*).

При sp^2-гибридизации орбиталей атома кислорода смешиваются $2s$- и две $2p$-орбитали с неспаренными электронами с образованием трех гибридных орбиталей, лежащих в одной плоскости и направленных к вершинам правильного треугольника под углом 120° друг к другу. Две из этих гибридных орбиталей с неспаренными электронами образуют по одной σ-связи с каждым атомом кремния за счет перекрывания с его sp^3-орбиталями (угол связи Si — O — Si 120°). Третья гибридная орбиталь атома кислорода со спаренными электронами в связи не участвует. Негибридизированная $2p$-орбиталь атома кислорода со спаренными электронами (ее проекция обозначена на рис. 1, *б*, *в* в виде круга) участвует в образовании донорно-акцепторной π_p—π_d-связи за счет перекрывания со свободными d-орбиталями атомов кремния. Как известно, π-связь образуется нелокализованными (делокализованными) негибридизированными p-электронами, т. е. электронами, не принадлежащими конкретному атому. В данном случае это проявляется в том, что спаренные негибридизированные электроны одной $2p$-орбитали атома кислорода образуют делокализованную π-связь с двумя атомами кремния. Таким образом, sp^2- гибридизация орбиталей атома кислорода обеспечивает образование двух σ-связей и одной $\pi(\pi_p—\pi_d)$-связи с двумя атомами кремния (рис. 1, *б*).

При sp-гибридизации орбиталей возбужденного атома кислорода образуются две эквивалентные гибридные орбитали, направленные в противоположные стороны по прямой, т. е. под углом 180°, на каждой из которых находится по одному неспаренному электрону. Эти орбитали за счет перекрывания с sp^3-орбиталями атома кремния образуют две σ-связи с двумя атомами кремния (угол связи Si — O — Si 180°). Ориентация двух оставшихся негибридизированных p-орбиталей возбужденного атома кислорода, занятых спаренными электронами, оказывается при этом благоприятной для взаимодействия с d-орбиталями атомов кремния, за счет чего образуются еще две делокализованные $\pi(\pi_p—\pi_d)$-связи. Таким образом, при sp-гибридизации орбиталей атома кислорода обеспечивается образование двух σ- и двух π-связей с двумя атомами кремния (рис. 1, *в* и рис. 2).

Следует подчеркнуть, что образование между атомами кремния и кислорода помимо σ-связей также и донорно-акцепторных π-связей повышает прочность связи Si — O — Si и оказывает решающее влияние на все ее другие характеристики — длину и угол связи.

В элементарной тетраэдрической группе $[SiO_4]$ сравнительное постоянство углов между связями Si — O (~109°) объясняется тетраэдрическим расположением в пространстве sp^3-гибридных орбиталей атома кремния. Если при образовании связи Si — O — Si использовались бы только чистые sp^2- или sp-орбитали мостикового атома кислорода, то угол связи Si — O — Si должен был составлять соответственно 120 и 180°. Однако, как уже указывалось (см. табл. 1), этот угол в различных кристаллических формах

кремнезема и стеклообразном SiO_2 колеблется от 120 до 180°. Этот факт объясняется тем, что в данном случае имеет место сложный тип промежуточной sp^n-гибридизации (где $1<n<2$) орбиталей атома кислорода, при которой не все гибридные орбитали являются эквивалентными, т. е. для разных форм SiO_2 доля того или иного типа гибридизации при образовании связи Si—O—Si неодинакова, что и определяет различие в угле связи, а также ее длине и прочности. На величину угла связи Si—O—Si оказывает при этом влияние также действие сил отталкивания пар электронов кислорода, не участвующих в образовании связи. Переменность угла силоксановой связи Si—O—Si позволяет говорить о ее известной гибкости, что определяет разнообразие структур силикатов, в которых эта связь реализуется.

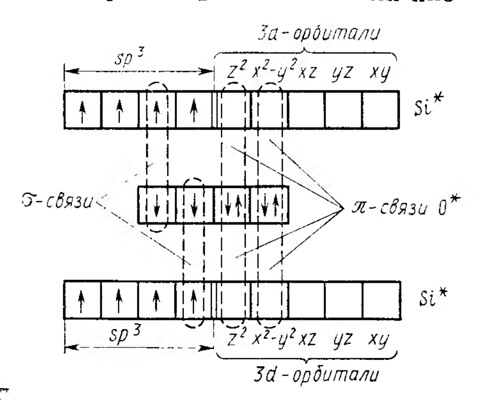


Рис. 2. Образование σ-и и π-связей в группировке Si — O — Si с участием спаренных электронов кислорода и свободных d-орбиталей кремния:

звездочкой обозначен атом в возбужденном состоянии

Фактическое межъядерное расстояние Si—O (длина связи) в различных силикатах меньше суммы ковалентных и ионных радиусов кремния и кислорода. С точки зрения ионной модели связи Si—O наблюдаемое сокращение связи объясняется электростатическими силами притяжения противоположных зарядов на ионах и поляризующим действием иона Si^{4+}. Однако наиболее правильно сокращение длины связи Si—O с квантово-механических позиций объясняется образованием дополнительной прочной π_p—π_d-связи с использованием спаренных пар электронов $2p$-орбиталей атома кислорода и свободных d-орбиталей атома кремния, т. е. другими словами, повышением кратности связи Si—O.

1.2. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ МЕТАЛЛОВ В СИЛИКАТАХ И ОКСИДАХ

Атомы металлов, входящие в состав силикатов, связаны с атомами кислорода ионно-ковалентными связями, степень ионности-ковалентности которых зависит от природы металла (его электроотрицательности). Атомы металлов I и II групп периодической системы элементов образуют с кислородом связи с высокой степенью ионности, а элементы главных подгрупп III—VI групп — связи более ковалентного характера. По сравнению с большинством металлов, входящих в силикаты, кремний имеет наибольшую электроотрицательность, поэтому, как правило, степень ионности связи

других катионов с кислородом оказывается большей, чем связь кремний — кислород.

Особую роль во многих силикатах играет алюминий, имеющий в нормальном состоянии электронную конфигурацию $1s^22s^22p^63s^23p^1$, а в возбужденном состоянии — $1s^22s^22p^63s^13p^2$. Для него характерны sp^3- и sp^3d^2-гибридизация электронных орбиталей. В первом случае это соответствует тетраэдрическому, а во втором — октаэдрическому расположению связей или образованию соответственно групп $[AlO_4]$ и $[AlO_6]$, встречающихся в силикатах. В образовании связи Al — O принимает участие донорно-акцепторный механизм, обусловленный передачей спаренных пар электронов атома кислорода на вакантные p-орбитали атома алюминия. Поскольку электроотрицательность алюминия меньше, чем кремния, связь Al — O по сравнению со связью Si — O имеет большую степень ионности (по разным данным по 50 ... 60 %).

Тугоплавкие оксиды металлов относятся к химическим соединениям с ионно-ковалентной связью Ме—O. Ионная связь преобладает в основных оксидах, т. е. оксидах, образованных металлами I, II и III главных подгрупп периодической системы, а также в оксидах большинства металлов остальных групп в состоянии с низшей положительной степенью окисления. Ковалентная связь преобладает в оксидах металлов IV — VIII групп периодической системы в состоянии высшей степени окисления.

Следует также отметить, что в некоторых оксидах кроме ионно-ковалентной связи Ме — O значительную роль играет связь Ме — Ме. Это, в частности, относится к некоторым оксидам переходных металлов (например, MoO_2, WO_2 ReO_2 и т. д.). При исследовании структуры MoO_2 было обнаружено, что расстояние между парами атомов молибдена неодинаково: каждый атом Mo имеет ближайший атом Mo на расстоянии 0,25 нм, а другой — на расстоянии 0,31 нм (расстояние 0,25 нм даже меньше, чем расстояние между атомами в металлическом молибдене), т. е. атомы Mo в MoO_2 связаны друг с другом парами. Следовательно, между атомами молибдена в MoO_2, разделенных кратчайшими расстояниями, существует прочная ковалентная связь, более прочная, чем связь в металле.

1.3. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ В ТУГОПЛАВКИХ БОРИДАХ, КАРБИДАХ, НИТРИДАХ И СИЛИЦИДАХ

Бориды, карбиды, нитриды и силициды представляют собой тугоплавкие металлоподобные соединения соответственно бора, углерода, азота и кремния в основном с более электроположительными элементами (металлами). Некоторые карбиды и нитриды относятся к неметаллическим тугоплавким соединениям, образованным сочетанием неметаллов.

Атом бора в нормальном состоянии имеет электронную формулу $1s^22s^22p^1$. При очень небольшом энергетическом воздействии атом бора переходит в возбужденное состояние, в результате чего за счет одноэлектронного перехода $s \to p$ возникает электронная конфигурация $1s^22s^12p^2$. В этом состоянии атом бора имеет по одному неспаренному электрону на $2s$- и двух $2p$-орбиталях и одну $2p$-орбиталь свободную, за счет чего он может принимать электроны на указанные орбитали, т. е. выступать акцептором электронов, причем его акцепторная способность может реализоваться за счет валентных электронов металлов (партнеров по соединению) с образованием связей B — Ме (Ме — металл), а также за счет образования непосредственных связей между атомами бора (связи B — B). При образовании боридов за счет перераспределения валентных электронов возникают типичные для атома бора sp^2- и sp^3-гибридные орбитали, характерные для жестких ковалентных связей, роль которых изменяется в зависимости от донорных способностей атомов-партнеров. Существуют данные и об участии в связях d-орбиталей атомов бора, при этом, по-видимому, гибридные s- и p-орбитали используются для образования ковалентных связей между самими атомами бора, а d-орбитали вместе с оставшимися свободными p-орбиталями — для образования связей Ме — B, носящих в этом случае в определенной степени металлический характер. Кроме того, в боридах могут образовываться также ковалентные связи между атомами металла (связь Ме — Ме) с определенной долей металлической связи. Таким образом, бориды имеют гетеродесмические структуры с ковалентно-металлическими связями Ме — B, Ме — Ме и B — B, причем соотношение доли этих связей зависит от донорно-акцепторной способности атомов металла.

При высокой донорной способности металлов (например, лантаноидов и актиноидов) образуются бориды с большим содержанием бора (типа MeB_4, MeB_6, MeB_{12} и т. д.), в которых ковалентная доля связи Ме — Ме невелика и основная часть валентных электронов расходуется на образование сложных ковалентно связанных структурных элементов из атомов бора. По мере уменьшения донорной способности металла, например, при переходе от III к IV и далее к V и VI группам периодической системы, усиливаются связи Ме — Ме и уменьшается возможность передачи валентных электронов атомов металла атомам бора на связи B — B, что приводит к образованию боридов, менее богатых бором. Эта тенденция усиливается при переходе от IV к VII и особенно VIII группам, некоторые металлы которых по отношению к бору могут выступать уже акцепторами электронов, что приводит к преимущественному образованию бедных бором боридов (типа Me_3B, Me_2B и т. д.) с атомами бора, уже не соединенными непосредственно между собой, а разъединенными атомами металла с сильными связями Ме — Ме.

При образовании карбидов атом углерода, имеющий в нормальном состоянии электронную конфигурацию $1s^22s^22p^2$, вследствие одноэлектронного перехода $s \to p$ приобретает энергетически стабильную конфигурацию $1s^22s^12p^3$, которая обусловливает характерную

для углерода sp^3-гибридизацию. Однако иногда эта конфигурация склонна к участию в равновесиях типа $sp^3 \rightleftarrows sp^2+p$. Стабилизация sp^3-конфигурации (смещение указанного равновесия влево) возможна при избытке электронов, отдаваемых металлом. Поэтому металлы, являющиеся сильными донорами электронов (например, переходные металлы), стабилизируя sp^3-конфигурацию валентных электронов углерода, способствуют образованию карбидов с высоким содержанием углерода и ковалентными связями С — С. Однако тенденция к образованию непосредственных связей С — С в карбидах гораздо более ограничена, чем в боридах, особенно при пониженной донорной способности атомов-партнеров по связи. Снижение стабильности sp^3-конфигурации валентных атомов углерода в случае, если партнером по связи выступают атомы с очень слабой донорной способностью (тем более атомы-акцепторы), приводит к образованию весьма неустойчивых карбидных фаз или вообще к отсутствию их образования. В основном для карбидов характерна ковалентно-металлическая связь, изменяющаяся в некоторых соединениях на ковалентно-ионную, а в соединениях углерода с элементами, близкими к нему по электроотрицательности, на преимущественно ковалентную.

Атом азота имеет электронную конфигурацию $1s^22s^22p^3$. В нитридах атом азота может быть донором электронов (по схеме $s^2p^3 \rightarrow sp^4 \rightarrow sp^3+p$) или акцептором, присоединяя три электрона и приобретая конфигурацию валентных электронов (s^2p^6), соответствующую благородному газу. Первая возможность проявляется в нитридах, в которых азот связан с атомами-акцепторами электронов (например, при образовании нитридов переходных металлов типа железа), вторая — в нитридах с атомами-донорами электронов (например, при образовании нитридов переходных металлов IV—VI групп периодической системы). Однако в большей части нитридов наблюдается реализация обеих этих возможностей, одна из которых может преобладать в зависимости от природы металла. В основном для нитридов чаще всего характерна ковалентно-металлическая связь, хотя по сравнению с карбидами связь Me — N в нитридах обычно является менее металлической, чем связь Me — C.

Силициды в определенной степени являются аналогами карбидов и нитридов. Кремний в возбужденном состоянии имеет sp^3-конфигурацию валентных электронов, которая по сравнению с валентными электронами углерода ослаблена за счет более высокого главного квантового числа ($n=3$). Это приводит к усилению в силицидах непосредственных связей между атомами металлов (связей Me — Me).

Особенности химической связи в боридах, карбидах, нитридах и силицидах во многом определяют некоторые их характерные свойства.

Участие в образовании связей в боридах sp^3-орбиталей бора обусловливает высокую твердость и хрупкость большинства боридов. Однако их твердость и хрупкость обычно меньше, чем у соответствующих карбидов, так как в структурных элементах из атомов бора в боридах комбинируются обычно sp^3- и образующие менее прочные связи sp^2-гибридные орбитали, в то время как для атомов углерода в карбидах характерна преимущественно sp^3-гибридизация.

Как уже отмечалось, в соединениях углерода с металлами, атомы которых обладают сильными донорными свойствами, происходит стабилизация sp^3-конфигураций, обеспечивающих высокую твердость карбидов. Однако, если при этом остается большая доля не участвующих в химической связи электронов, температура плавления подобных карбидов может понижаться. При понижении донорной способности атомов металла наблюдаются меньшая устойчивость sp^3-конфигураций и меньший запас «неустойчивых» электронов, что приводит к меньшей твердости и более высоким температурам плавления.

Для большей части нитридов характерно преобладание ковалентно-металлической связи. Нитриды со значительной долей металлической связи имеют тугоплавкость значительно более низкую, чем соответствующие бориды и карбиды. Следует также отметить, что стремление атома азота к образованию термодинамически стабильной молекулы в газообразном состоянии обусловливает сравнительную легкость удаления азота из нитридов, что понижает температурную устойчивость многих из них.

Силициды как металлоподобные тугоплавкие соединения являются по своим свойствам в значительной степени аналогами соответствующих карбидов и нитридов. Однако более высокое главное квантовое число валентных электронов атома кремния приводит к некоторому ослаблению sp^3- и других электронных конфигураций, что проявляется в меньшей, как правило, тугоплавкости и химической стойкости силицидов. Кроме того, ослабление sp^3-конфигурации атомов кремния в силицидах приводит к усилению связи Me — Me, следствием чего является тот факт, что силициды являются по сравнению с карбидами и нитридами наиболее «металлическими» фазами (кроме отдельных силицидов, в которых проявляются уже не металлические, а полупроводниковые свойства).

Контрольные вопросы

1. Опишите квантово-механическую модель образования связей Si—O и Si — O — Si в структуре силикатов.
2. Чем объясняются разные значения углов связи Si — O — Si, а также ее длины и прочности в различных кристаллических и стеклообразных силикатах?
3. Какова роль гибридизации электронных орбиталей атомов кремния и кислорода при образовании связей Si — O и Si — O — Si в силикатах?
4. Какой тип химической связи реализуется в различных тугоплавких оксидах металлов?
5. Опишите механизм образования связей бором, углеродом, азотом и кремнием в боридах, карбидах, нитридах и силицидах с точки зрения особенностей электронной конфигурации атомов B, C, N и Si.
6. Как проявляется влияние типа химической связи в оксидах, боридах, карбидах и силицидах на свойства этих соединений?

ГЛАВА 2

СИЛИКАТЫ И ДРУГИЕ ТУГОПЛАВКИЕ СОЕДИНЕНИЯ В КРИСТАЛЛИЧЕСКОМ СОСТОЯНИИ

2.1. СТРУКТУРА СИЛИКАТОВ

2.1.1. Общие сведения о структуре силикатов

Силикаты представляют собой особый класс неорганических соединений, основной структурной единицей которых являются изолированные или связанные друг с другом кремнекислородные тетраэдрические группы $[SiO_4]^{4-}$ (ортосиликатные ионы) *.

Размеры тетраэдрической группы $[SiO_4]^{4-}$ (рис. 3) в силикатах в зависимости от кратности связи и степени ее ионности колеблются в сравнительно узких пределах, в частности, длина связи Si — O изменяется в среднем от 0,15 до 0,17 нм. В различных модификациях кремнезема при нормальной температуре длина связи Si — O составляет в среднем ~0,162 нм, а расстояние между атомами кислорода ~0,264 нм.

Связь Si — O обладает сравнительно высокой прочностью (энергия связи ~374 кДж/моль), однако если сравнить ортосиликатный ион с другими тетраэдрическими ионами, например SO_4^{2-}, PO_4^{3-}, то окажется, что кремнекислородная тетраэдрическая группа имеет больший размер и характеризуется меньшей энергией связи. По этой причине силикаты по сравнению с другими солями кислородных кислот (силикаты можно трактовать как соли поликремниевых кислот — H_2SiO_3, H_4SiO_4 и т. д.) по своим свойствам ближе приближаются к сложным оксидам. По современным представлениям силикаты как химические соединения занимают промежуточное положение между основными солями кислот и сложными оксидами.

Одной из характерных свойств тетраэдрических групп $[SiO_4]^{4-}$ является их способность объединяться друг с другом через общие атомы кислорода, называемые **мостиковыми**, с образованием связи Si — O — Si. Такое объединение может происходить только путем обобщений вершин тетраэдра (а не ребер или граней), причем каждая тетраэдрическая группа может иметь с соседними одну, две, три или все четыре вершины (т. е. общих атомов кислорода). Благодаря этому создаются весьма разнообразные по характеру сочетания взаимно связанных тетраэдрических групп $[SiO_4]^{4-}$, образующих различные по составу и строению крупные комплексы, которые в структуре силикатов называют **кремнекислородными мотивами или радикалами**. Современная классификация структур силикатов основывается именно на характере этих кремнекислородных мотивов.

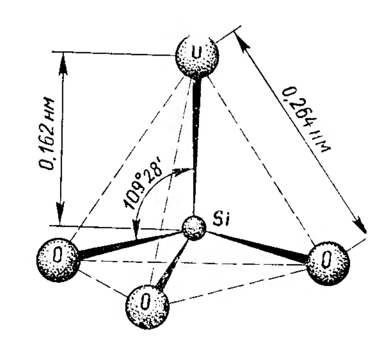


Рис. 3. Средние параметры тетраэдрической группы $[SiO_4]^{4-}$ в кремнеземе

Кроме кремнекислородных групп в состав силикатов, которые обычно отличаются довольно сложным химическим составом, входят многие другие ионы, в частности Li, Na, K, Be, Mg, Ca, Ti, Mn, Fe, Zn, B, Al, Ba, O, H, F и т. д. Некоторые катионы, прежде всего Al, B и Be, обладают способностью имитировать кремний в кремнекислородном радикале, т. е. частично изоморфно замещать его, входя в состав кремнекислородного мотива. Это объясняется способностью данных катионов образовывать с кислородом тетраэдрические координационные многогранники, размеры которых близки к размерам кремнекислородного тетраэдра. В результате такого замещения образуются так называемые смешанные кремнекислородные мотивы (в отличие от чистых кремнекислородных мотивов, содержащих только кремний и кислород).

Особую роль в силикатах играет алюминий, который в структуре может занимать двойственное положение. Катион Al^{3+} крупнее катиона Si^{4-}, поэтому в силикатах Al^{3+} встречается по отношению к кислороду как в тетраэдрической координации (замещая Si^{4+}, входит в состав кремнекислородного мотива), так и в октаэдрической координации (находится вне кремнекислородного мотива). Al^{3+} может также частично входить в кремнекислородный мотив а частично находиться вне его.

В смешанные кремнекислородные мотивы могут входить и некоторые анионы (OH^-, F^-), и нейтральные молекулы (H_2O), замещая анионы кислорода. Следует отметить, что не все анионы кислорода в силикатах обязательно входят в кремнекислородный мотив. Часть из них может оставаться вне этого мотива в виде так называемых свободных анионов кислорода (силикаты такого строения особенно близки к оксидам, в которых все анионы кислорода в этом смысле «свободны»).

* Обозначение изолированных или связанных друг с другом кремнекислородных групп в виде многозарядных ионов следует понимать как указание на число возможных связей, образуемых этими группами, с электроположительными атомами.

Большинство из перечисленных катионов, входящих в состав силикатов, такие, например, как катионы щелочных (Li, Na, K), щелочно-земельных (Mg, Ca Be), переходных (Fe, Mn, Ti, Zr и др.) металлов, в кремнекислородные мотивы не входят, а располагаются вне его. Они нейтрализуют заряд необобществленных атомов кислорода в кремнекислородном мотиве и связывают эти мотивы между собой. Координационное число большинства металлов в силикатах по кислороду обычно равно 6, а координационный многогранник — октаэдр. Именно такую координацию имеют чаще всего Li, Mg, Ca, Ti, Sr, Mn, Fe. Тетраэдрическая координация в силикатах встречается у Ti, Fe, Zn. Размеры таких тетраэдров существенно превышают размеры кремнекислородных тетраэдров, поэтому эти элементы, как правило, не входят в состав кремнекислородного мотива. Крупные однозарядные катионы, например Na^+ и K^+, могут иметь в силикатах координационное число по кислороду, равное 8 и больше.

Одной из особенностей структур силикатов является то, что большинство структур силикатов не подчиняется принципу плотнейших упаковок. В кремнекислородных мотивах, лежащих в основе структур силикатов, кислород координирован только двумя катионами кремния. Такое низкое координационное число кислорода по кремнию делает невозможным образование плотно упакованных решеток, и силикаты, как правило, имеют менее плотные структуры, чем другие типы соединений (например, оксиды). Отсутствие плотнейшей упаковки в большинстве силикатов объясняется рядом причин. Например, плотнейшую упаковку нарушают часто встречающиеся в силикатах крупные катионы. Они помещаются в октаэдрических пустотах упаковки из атомов кислорода, раздвигают их, образуя координационные многогранники с большими координационными числами. Кроме того, расположение тетраэдров $[SiO_4]^{4-}$ при плотнейшей упаковке будет сопряжено с большим отталкиванием двух высокозарядных катионов кремния соседних тетраэдров, которое приводит к тому, что анионы, занимавшие первоначально места плотнейшей упаковки, перемещаются, объем структуры резко возрастает и плотнейшая упаковка расстроится.

Существуют, однако, и силикаты, структура которых основана на плотнейшей упаковке (например, форстерит $2MgO \cdot SiO_2$), а также силикаты, в структуре которых анионы распределяются по местам плотнейшей шаровой упаковки, но не занимают всех этих мест, в результате чего в структуре образуются крупные пустоты, соизмеримые по величине с размером шаров упаковки.

Примером рыхлой упаковки в силикатах являются структуры различных модификаций SiO_2. Например, в одной из модификаций SiO_2 — кристобалите только одна половина мест в плотнейшей упаковке анионов занята кислородом, а другая — остается свободной.

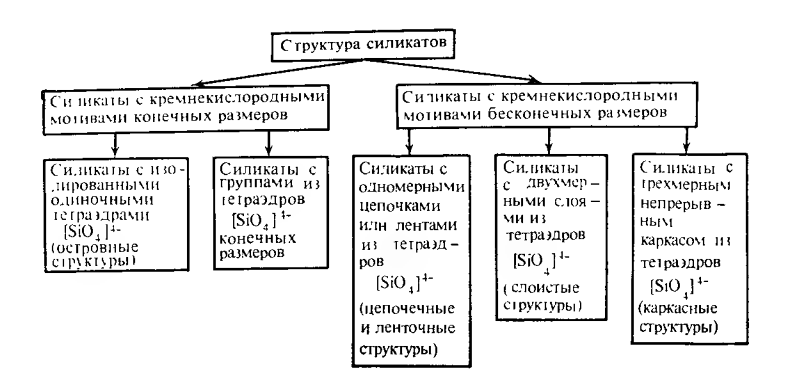
Рассмотрим способы изображения формул силикатов.

Весьма распространенным является написание формул силикатов в виде сложных оксидов, например $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ (альбит), $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ (каолинит), $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ (геленит) и т. д. (это до определенной степени оправдано тем, что силикаты по своим свойствам приближаются к свойствам типичных оксидов). Употребляется также изображение формул силикатов в виде солей поликремниевых кислот — ортокремниевой H_4SiO_4 метакремниевой H_2SiO_3, ортодикремниевой $H_6Si_2O_7$ и т. д., например Mg_2SiO_4 — магниевая соль ортокремниевой кислоты, $CaSiO_3$ — кальциевая соль метакремниевой кислоты и т. д. Однако подобное написание формул силикатов не дает практически никакой информации о их структуре, поэтому часто состав силикатов изображают в виде так называемых структурных формул, отражающих до определенной степени особенности их внутреннего строения. При написании структурных формул состав чистого или смешанного кремнекислородного мотива в структуре данного силиката, а точнее состав периода повторяемости этого мотива пишется в квадратных скобках. Слева от них записываются катионы, а справа — анионы, не входящие в кремнекислородный мотив, т. е. находящиеся в структуре силиката вне его.

Например, структурная формула одного из минералов глин — каолинита $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ будет иметь вид $Al_2[Si_2O_5](OH)_4$, т. е. основу структуры этого минерала образует чистый кремнекислородный мотив состава $[Si_2O_5]^{2-}$, а вне его расположены катионы Al^{3-}, находящиеся в октаэдрической координации по кислороду, и анионы $(OH)^-$. Структурная формула минерала группы слюд — мусковита $K_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 2H_2O$ имеет вид $KAl_2[AlSi_3O_{10}](OH)_2$. Другими словами, в структуре мусковита имеется смешанный алюмокремнекислородный мотив состава $[AlSi_3O_{10}]^{5-}$, в котором один катион Si^{4+} изоморфно замещен на Al^{3+} в тетраэдрической координации, а остальные катионы Al^{3+} (в октаэдрической координации), так же как и ионы K^+ и OH^-, располагаются вне этого мотива. Эти примеры показывают, что структурные формулы дают информацию не только о составе, но и в определенной степени о структуре силикатов.

2.1.2. Структурная классификация силикатов и характеристика отдельных типов их структур

Структурная классификация силикатов основана на типе кремнекислородного мотива (радикала). Число возможных сочетаний тетраэдров $[SiO_4]^{4-}$ между собой весьма велико и классифицировать силикаты по этому признаку можно по-разному. Ниже приведена несколько упрощенная структурная классификация силикатов, предложенная Брэггом и Ф. Махачки.



Согласно приведенной схеме все силикаты можно разделить на две большие группы: силикаты с кремнекислородными мотивами конечных размеров и с кремнекислородными мотивами бесконечных в одном или нескольких направлениях размеров.

Структуры силикатов с кремнекислородными мотивами конечных размеров. 1. Структура силикатов с изолированными одиночными тетраэдрами $[SiO_4]^{4-}$ (островные структуры). В этих структурах тетраэдры $[SiO_4]^{4-}$ не связаны непосредственно с другими подобными тетраэдрами через атомы кислорода, а соединяются через катионы металлов, входящих в структуру силикатов, т. е. кремнекислородный мотив в подобных силикатах имеет состав $[SiO_4]^{4-}$. Четыре свободные валентности, которыми обладает данный радикал, используются для присоединения 1, 2, 3 или 4 одновалентных или соответственного числа многовалентных металлов. Изолированные тетраэдры $[SiO_4]^{4-}$ называют ортогруппами (рис. 4, *а*), а силикаты, содержащие ортогруппы, — ортосиликатами. К ним обычно относят силикаты, в которых отношение числа атомов кислорода к атомам кремния равно или больше 4($O/Si \geqslant 4$). Следует, однако, отметить, что рентгеноструктурные исследования показали формальность этого признака. Далеко не всегда при отношении $O/Si \geqslant 4$ соединение структурно обязательно будет относиться к ортосиликатам. Поэтому единственно строгим признаком принадлежности данного соединения к ортосиликатам является доказываемое рентгеноструктурным анализом наличие в структуре изолированных ортогрупп $[SiO_4]^{4-}$.

К силикатам с подобными островными структурами принадлежат, например, следующие минералы: белит $Ca_2[SiO_4]$; минералы группы оливинов, в частности форстерит $Mg_2[SiO_4]$ и его твердые растворы с фаялитом $Fe_2[SiO_4]$; минерал группы гранатов гроссуляр $Ca_3Al_2[SiO_4]$, монтичеллит $CaMg[SiO_4]$.

2. Структура силикатов с группами из тетраэдров $[SiO_4]^{4-}$ конечных размеров. В эту группу входят силикаты, в структуре которых содержатся группы конечных размеров из тетраэдров $[SiO_4]^{4-}$, связанных между собой через общие (мостиковые) атомы кислорода. Валентности необобществленных атомов кислорода нейтрализуются катионами металлов, которые связывают кремнекислородные радикалы между собой. Величина заряда каждого отдельного радикала определяется числом содержащихся в нем атомов кислорода, связанных только лишь с одним атомом кремния. Форма и размеры кремнекислородных мотивов в силикатах этой группы могут быть различны.

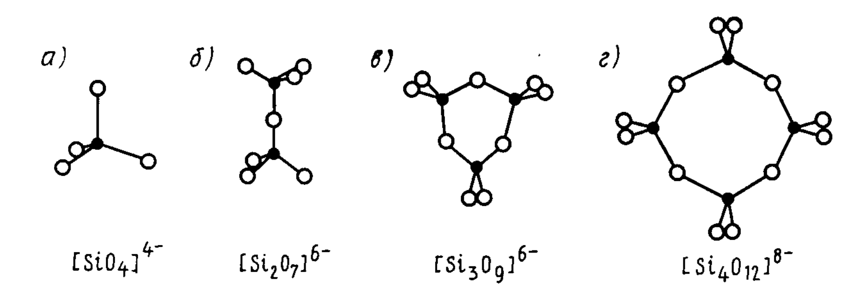


Рис. 4. Некоторые типы кремнекислородных радикалов конечных размеров (черные кружки — кремний, белые — кислород)

Радикал $[Si_2O_7]^{6-}$ (диортогруппа) состоит из двух тетраэдров $[SiO_4]^{4-}$, соединенных общей вершиной, т. е. один атом кислорода является общим для двух тетраэдров (рис. 4, *б*). Силикаты, содержащие такие радикалы, называются диортосиликатами или пиросиликатами. Представителями подобных силикатов являются минералы: окерманит $Ca_2Mg[Si_2O_7]$, ранкинит $Ca_3[Si_2O_7]$, гидрат трехкальциевого силиката $Ca_6[Si_2O_7](OH)_6$ и др. По представлениям акад. Н. В. Белова диортогруппа $[Si_2O_7]^{6-}$ играет большую роль в образовании структур и других типов силикатов.

Другой тип кремнекислородных мотивов конечных размеров возникает в том случае, если несколько тетраэдров соединяются в кольцо, образуя кольцевые кремнекислородные радикалы. При этом, если в каждом тетраэдре обобществляются два аниона кислорода, могут образоваться одинарные трех-, четырех- и шестичленные кольца, содержащие соответственно 3, 4 и 6 кремнекислородных тетраэдров, каждый из которых имеет два общих атома кислорода с соседними тетраэдрами. Радикал, соответствующий трехчленному кольцу, имеет состав $[Si_3O_9]^{6-}$ (рис. 4, *в*), четырехчленному — $[Si_4O_{12}]^{8-}$ (рис. 4, *г*) и шестичленному — $[Si_6O_8]^{12-}$. Кроме указанных типов радикалов в структурах силикатов встречаются также радикалы $[Si_5O_{15}]^{10-}$ — пять сочлененных тетраэдров и $[Si_{12}O_{30}]^{12-}$ — сдвоенное («двухэтажное») шестичленное кольцо (три общих атома кислорода в каждом тетраэдре).

Примером силиката с кремнекислородным мотивом $[Si_3O_9]^{6-}$ является бенитоит $BaTi[Si_3O_9]$; шестичленные кольца с радикалом

$[Si_6O_{18}]^{12-}$ содержатся в структуре таких минералов, как берилл $Be_3Al_2[Si_6O_{18}]$, кордиерит $Mg_2Al_3[AlSi_5O_{18}]$, в кремнекислородном радикале которого, как видно из структурной формулы, один атом кремния замещен на алюминий.

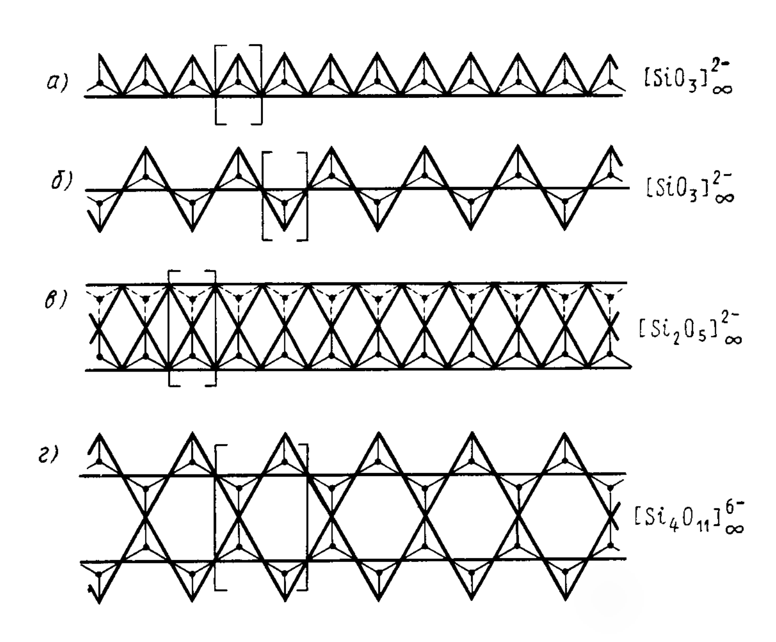


Рис. 5. Некоторые типы цепочечных и ленточных кремнекислородных радикалов бесконечных размеров

Следует отметить, что объединение пиросиликатов и силикатов с кольцевыми радикалами в одну группу несколько условно и сделано только для удобства классификации, поскольку минералы, обладающие этими структурами, как правило, не связаны друг с другом.

Структура силикатов с кремнекислородными мотивами бесконечных размеров. 1. Структуры с одномерными (бесконечными в одном измерении) цепочками или лентами из тетраэдров $[SiO_4]^{4-}$ — цепочечные и ленточные структуры. Тетраэдры $[SiO_4]^{4-}$, соединяясь между собой вершинами, могут образовывать одинарные цепочки, бесконечные в одном направлении (рис. 5, *а, б*). Каждый тетраэдр в цепочке будет иметь два общих атома кислорода с двумя соседними тетраэдрами и две свободные валентности, через которые катионы металлов будут соединять цепочки в решетку. Число тетраэдров в цепочке неограниченно в том смысле, что определяется только размером данного кристалла.

Состав кремнекислородного мотива в структурах с бесконечными радикалами определяется составом периода повторяемости (идентичности) этого мотива, заключенного в квадратные скобки (рис. 5), т. е. того структурного элемента, бесконечным повторением которого в том или ином направлении образуется кремнекислородный мотив. Например, период повторяемости одинарной цепочки (рис. 5, *а*) содержит 1 атом кремния, 2 атома кислорода, принадлежащих полностью данному тетраэдру, и 2 атома кислорода, поделенных с двумя соседними тетраэдрами, т. е. всего $2+2/2=3$ кислорода, отсюда состав кремнекислородного мотива $[SiO_3]^{2-}_{\infty}$ (один знак бесконечности указывает на бесконечность цепочки в одном направлении).

Другой мотив этой структурной группы силикатов образуется, если две бесконечные цепочки соединяются через вершины тетраэдров вместе, образуя сдвоенные бесконечные в одном направлении ленты или пояса (ленточные структуры). При этом могут образовываться разнообразные по составу и конфигурации мотивы в виде лент: сдвоенная цепочка с четырехчленными кольцами (рис. 5, *в*), имеющая радикал состава $[Si_2O_5]^{2-}_{\infty}$, сдвоенная цепочка с шестичленными кольцами (рис. 5, *г*) с радикалом $[Si_4O_{11}]^{6-}_{\infty}$, сдвоенная цепочка с восьмичленными кольцами с радикалом $[Si_6O_{17}]^{10-}_{\infty}$ В подобных ленточных мотивах тетраэдры могут иметь, как это видно из рис. 5, по два или по три общих (мостиковых) атома кислорода.

Минералы с цепочечными и ленточными кремнекислородными радикалами составляют большую группу. Цепочечные кремнекислородные мотивы состава $[SiO_3]^{2-}_{\infty}$ имеют, например, метасиликаты (силикаты с отношением $O:Si=3$). К ним, в частности, относятся минералы группы пироксенов с общей формулой $R^{2+}SiO_3$, где R^{2+} — двухзарядный катион (или катионы) металлов. Представителями пироксенов являются минералы: энстатит $Mg[SiO_3]$, диопсид $CaMg[SiO_3]_2$ и др. Ленточные кремнекислородные радикалы имеют минералы группы амфиболов — соединений, как правило, сложного состава, сходного с составом пироксенов, но в отличие от них, содержащих группы OH^-. К амфиболам относятся такие минералы, как роговая обманка, тремолит и пр. Кремнекислородный мотив в этих минералах представляет собой сдвоенную цепочку с шестичленными кольцами — $[Si_4O_{11}]^{6-}_{\infty}$. Сдвоенная цепочка (пояс) из четырехчленных колец $[Si_2O_5]^{2-}_{\infty}$ найдена, по некоторым данным, у алюмосиликатного минерала — силлиманита $Al[AlSiO_5]$ (по другим данным, силлиманит относится к ортосиликатам).

2. Структуры с двухмерными слоями из тетраэдров $[SiO_4]^{4-}$ — слоистые структуры. Если каждый тетраэдр $[SiO_4]^{4-}$ соединяется тремя своими вершинами с соседними

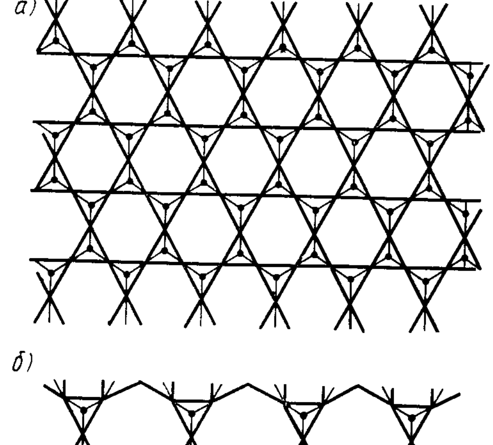
тетраэдрами, то могут образовываться бесконечные в двух измерениях слои (листы или сетки). Следует отметить, что атомы при этом, конечно, не располагаются строго в одной плоскости вследствие сохранения пространственных углов между кремнием и кислородом, но приближенно это условие соблюдается. Каждый тетраэдр имеет в подобных слоях одну свободную валентность (три другие идут на соединение тетраэдров друг с другом), с помощью которой через катионы металлов слои соединяются между собой. Наличие в силикатах кремнекислородных слоев обусловливает, как правило, ясно выраженную спайность минералов, относящихся к этому структурному типу, т. е. способность легко раскалываться по плоскостям, параллельным плоскости кремнекислородных слоев. Это, в частности, и проявляется у большой группы минералов, относящихся к этому структурному типу, например у слюд (мусковит, биотит и пр.), талька, каолинита и др. Нужно также отметить, что для слоистых силикатов особенно характерно изоморфное замещение кремния алюминием, достигающее иногда (например, у минералов группы слюд) 25 ... 50% и более. Вообще состав минералов, обладающих слоистой структурой, благодаря различным замещениям, как правило, бывает очень сложным.

Состав и характер радикалов в слоистых силикатах также может быть различным. Наиболее простой и распространенный тип слоя — кремнекислородный слой гексагонального типа, представляющий собой листы с шестичленными кольцами (рис. 6, *а*), имеет радикал $[Si_2O_5]^{2-}_{\infty\infty}$. К этому структурному типу относятся такие минералы, как каолинит $Al_2[Si_2O_5](OH)_4$, пластинчатые минералы типа слюд, например мусковит $KAl_2[AlSi_3O_{10}](OH)_2$, тальк $Mg_3[Si_2O_5]_2(OH)_2$, а также такие минералы более сложного состава, как биотит, вермикулит и т. д.

К этому же типу структур относятся силикаты, имеющие кремнекислородные слои с четырех-, пяти- и восьмичленными кольцами. Например, слои с пятичленными кольцами (радикал $[Si_3O_7]^{2-}_{\infty\infty}$ (имеет минерал геленит $Ca[Al_2SiO_7]$. В некоторых силикатах существуют кремнекислородные слои с комбинацией из четырех, пяти-, шести- и восьмичленных колец. Например, на рис. 6, *б* изображен кремнекислородный слой, состоящий из комбинации четырех- и восьмичленных колец с радикалом $[Si_2O_5]^{2-}_{\infty\infty}$. Основу структуры гидросиликата кальция — тоберморита составляют кремнекислородные сетки с четырех-, шести- и восьмичленными кольцами при соотношении числа указанных колец 1:1:3.

3. Структуры с трехмерным непрерывным каркасом из тетраэдров $[SiO_4]^{4-}$ — каркасные структуры. В силикатах с каркасной структурой все 4 атома кислорода каждого тетраэдра являются общими с атомами кислорода четырех соседних тетраэдров. В результате такого обобществления всех четырех вершин тетраэдра образуется бесконечный в трех измерениях трехмерный каркас. Так как атом кислорода в подобном кар-

касе связан с двумя атомами кремния, свободных валентностей не остается, т. е. такой каркас является валентно-насыщенным, электронейтральным. Поскольку на каждый атом кремния при этом приходится 2 атома кислорода, состав радикала выразится формулой $[SiO_2]$. Такой радикал имеют различные модификации кремнезема SiO_2 (кварц, тридимит, кристобалит). Каркасные структуры модификаций SiO_2 не подчиняются принципу плотнейшей упаковки и представляют собой «рыхлые», «ажурные» структуры, содержащие довольно крупные структурные пустоты.



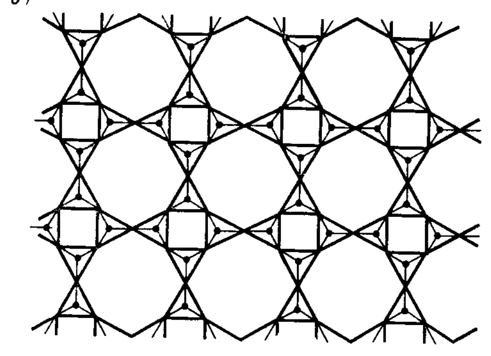


Рис. 6. Некоторые типы слоистых кремнекислородных радикалов

В чисто кремнеземистом каркасе, как уже отмечалось, валентности кремния полностью компенсируются валентностями кислорода. Однако если четырехвалентный кремний в таком каркасе изоморфно замещается, например, трехвалентным алюминием, то каркас приобретает отрицательный заряд, для компенсации которого необходимо внедрение в пустоты структуры дополнительных катионов металла. Подобная структура будет состоять из тетраэдрических групп $[SiO_4]^{4-}$ и $[AlO_4]^{5-}$, причем все тетраэдры будут иметь общие вершины. Состав смешанного алюмокремнекислородного мотива можно выразить при этом общей формулой $[(Si, Al)O_2]^{n-}$. Таким образом образуются каркасные структуры многих распространенных природных и искусственных минералов типа полевых шпатов, цеолитов и т. д.

В основе структуры полевых шпатов, являющихся одними из основных породообразующих природных минералов и имеющих большое техническое значение (например, в технологии керамики), лежит каркас из связанных между собой тетраэдрических групп $[SiO_4]^{4-}$ и $[AlO_4]^{5-}$ (изоморфное замещение Si^{4+} на Al^{3+}), а в пустотах этого отрицательно заряженного каркаса располагаются компенсирующие заряд катионы щелочных и щелочно-земельных метал-

лов (K, Na, Ca, Ba). Представителями полевых шпатов являются минералы: калиевый полевой шпат (ортоклаз, микроклин, санидин) $K[AlSi_3O_8]$, натриевый полевой шпат (альбит) $Na[AlSi_3O_8]$, кальциевый полевой шпат (анортит) $Ca[Al_2Si_2O_8]$, бариевый полевой шпат (цельзиан) $Ba[Al_2Si_2O_8]$, а также твердые растворы, образуемые этими минералами.

К другим представителям каркасных силикатов принадлежат минералы группы цеолитов. Структуры цеолитов отличаются от структуры полевых шпатов тем, что являются более открытыми, содержащими пустоты, связанные друг с другом каналами, а с поверхностью кристалла отверстиями («окнами»). Благодаря этому цеолиты могут поглощать в свою структуру молекулы или группы молекул различных веществ. Поскольку каждый конкретный вид цеолита имеет вполне определенный размер входных «окон», они используются как так называемые молекулярные сита для разделения веществ на молекулярном уровне в зависимости от размера молекул: вещества, размеры молекул которых больше, чем размер «окон», не войдут в структуру, а вещества, размеры молекул которых меньше, чем размер «окон», поглотятся цеолитом, за счет чего и произойдет разделение веществ. Полости в структуре цеолитов, так же как и полевых шпатов, содержат катионы щелочных и щелочно-земельных металлов, но в отличие от полевых шпатов в цеолитах эти катионы могут легко замещаться, обмениваясь на другие катионы (натрий, например, может заместиться кальцием и наоборот). Способность цеолитов к подобному катионному обмену зависит как от размера катиона, так и от размера каналов в структуре, по которым происходит движение катионов. Способность цеолитов к катионому обмену также используется практически для поглощения катионов из различных сред, например при смягчении воды.

В отличие от полевых шпатов цеолиты содержат в своей структуре слабо связанную молекулярную воду. Эта вода сравнительно легко удаляется через полости и каналы из каркаса структуры цеолитов и также легко поглощается ею вновь. Это не приводит к какому-либо изменению структуры основного каркаса цеолитов, как это, например, имеет место у истинных гидратов, удаление молекул воды из которых приводит к перестройке структуры. Молекулярная вода, которая удаляется без изменения структуры вещества, называется цеолитной водой. Эту воду не следует путать с адсорбционной, удаление которой также не влияет на изменение структуры, но которая и не входит в структуру. Молекулы цеолитной воды являются частью структуры вещества, поскольку они определенным образом расположены и ориентированы в пустотах структуры. Хотя эта вода обладает небольшой силой связи и может быть вся легко удалена из структуры, первоначальное формирование структуры цеолита может происходить только в присутствии воды, т. е. молекулы воды необходимы для построения структуры. После удаления воды из цеолитов ее место может быть занято

другими молекулами, например молекулами атмосферного газа, аммиака, спирта и т. д.

Цеолиты встречаются в природе. В связи с важными техническими свойствами их получают также искусственно. Представителями цеолитов являются такие природные минералы, как анальцим $Na[AlSi_2O_6]\cdot H_2O$, шабазит $(Ca, Na)[Al_2Si_4O_{12}]\cdot 6H_2O$, натролит $Na_2[Al_2Si_3O_{10}]\cdot 2H_2O$. Примером искусственного синтетического цеолита может служить так называемое молекулярное сито Линда типа «A»: $Na_{13}Al[Al_{12}Si_{12}O_{48}]\cdot O_2\cdot 27H_4O$, имеющее размер входных «окон» 0,42 нм.

Структурная характеристика некоторых силикатов приведена в табл. 2.

2.2. СТРУКТУРА ПРОСТЫХ И СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ

К простым относятся оксиды, содержащие какой-либо один вид атома металла, к сложным — оксиды, в состав которых входят два и более различных видов атомов металлов. К последним, в частности, принадлежат многочисленные технически важные двойные оксиды типа шпинелей.

В табл. 3 и 4 приведена структурная характеристика некоторых простых и сложных оксидов, большинство из которых приобрели в последнее время большое значение в качестве керамических высокоогнеупорных, электротехнических и других материалов.

Характерная особенность строения кристаллических решеток оксидов многих металлов заключается в том, что их основу составляет плотная кубическая или гексагональная упаковка из анионов кислорода. Катионы металла при этом могут располагаться полностью или частично в октаэдрических или тетраэдрических пустотах этой упаковки или одновременно и в тех и других. При наличии в составе оксида крупных катионов металла они наряду с кислородом могут участвовать в образовании плотной упаковки.

Весьма распространенным среди простых оксидов металлов с общей формулой $Me^{2+}O$ является структурный тип каменной соли (NaCl). Кубическую решетку со структурой NaCl имеют, в частности, MgO, CaO, SrO, BaO, CdO, VO, MnO, FeO, CoO, NiO. В подобных оксидах с небольшим ионным радиусом катиона металла этот катион занимает все октаэдрические пустоты в плотной упаковке из анионов кислорода, имея координационное число 6. В оксидах металлов с большим ионным радиусом, приближающимся к радиусу аниона кислорода, катионы металлов сами участвуют в образовании плотной кубической упаковки наряду с анионами кислорода, сохраняя при этом координационное число 6.

В некоторых простых оксидах с общей формулой $Me^{2+}O$, кристаллизующихся в структурном типе вюртцита, например в BeO, ZnO, катионы металла располагаются периодически в половине тет-

Таблица 2. Структурные характеристики некоторых силикатов

Силикат	Модификация, название минерала	Система	Пространственная группа симметрии	Параметры решетки, нм	Число формульных единиц	Основные дифракционные максимумы (межплоскостные расстояния) d, нм (в скобках — относительная интенсивность)
$Al_2O_3 \cdot SiO_2$	Кианит (дистен)	Триклинная	$P\bar{1}$	$a=0{,}710$, $b=0{,}774$, $c=0{,}557$, $\alpha=90°05'$, $\beta=101°02'$, $\gamma=105°44'$		0,333 (80); 0,314 (80); 0,269 (60); 0,252 (70); 0,237 (80); 0,195 (100); 0,176 (60); 0,160 (60); 0,148 (60); 0,138 (100); 0,135 (60); 0,097 (70)
	Силлиманит	Ромбическая	$Pbnm$	$a=0{,}743$, $b=0{,}758$, $c=0{,}574$		0,339 (10); 0,254 (5); 0,218 (5); 0,152 (5); 0,127 (5)
$3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$	Муллит	»	$Pmmm$	$a=0{,}750$, $b=0{,}765$, $c=0{,}575$		0,536 (40); 0,341 (70); 0,338 (100); 0,288 (25); 0,269 (50); 0,254 (60); 0,220 (75); 0,212 (30); 0,152 (60)
$CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$	Анортит	Триклинная	$P1$	$a=0{,}821$, $b=1{,}295$, $c=1{,}45$, $\alpha=93°13'$	4	0,320 (10); 0,295 (4); 0,283 (4); 0,251 (6); 0,214 (6); 0,184 (5); 0,179 (4); 0,176 (5); 0,148 (4); 0,139 (4)
$2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$	Геленит	Тетрагональная	$P\bar{4}2_1m$	$a=0{,}769$, $c=0{,}51$	2	0,371 (6); 0,306 (6); 0,285 (10); 0,243 (7); 0,240 ... 0,241 (7); 0,229 ... 0,230 (7); 0,204 (6); 0,192 (6); 0,181 (6); 0,175 ... ... 0,176 (10); 0,152 (7); 0,137 (7)
$CaO \cdot MgO \cdot SiO_2$	Монтичеллит	Ромбическая	$Pnma$	$a=0{,}482$, $b=0{,}111$, $c=0{,}637$	4	0,556 (1,5); 0,419 (3,5); 0,3637 (4); 0,3188 (1,5); 0,2935 (3,5); 0,2666 (10); 0,2586 (4); 0,2543 (3); 0,2401 (2,5)
$CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$	Диопсид	Моноклинная	$C2/c$	$a=0{,}975$, $b=0{,}893$, $c=0{,}525$, $\beta=105°55'$	4	0,231 (3); 0,2992 (10); 0,2291 (30); 0,2894 (4); 0,2566 (2,5); 0,2524 (6,5); 0,2518 (6,5); 0,2042 (2); 0,1624 (3,5); 0,1617 (3,5)
$CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$	Окерманит	Тетрагональная	$P42_1/m$	$a=0{,}784$, $c=0{,}501$		0,307 (7); 0,287 (10); 0,248 (7); 0,239 (6); 0,232 (6); 0,204 (7); 0,196 (6); 0,190 (6); 0,185 (6); 0,176 (8); 0,140 (7)
$3CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$	Мервинит	Моноклинная		$a=0{,}520$, $b=920$, $c=0{,}678$		0,284 (5); 0,274 (5); 0,266 (10); 0,230 (5); 0,220 (5); 0,216 (5); 0,203 (5); 0,190 (7); 0,187 (6); 0,153 (7)
$CaO \cdot SiO_2$	β-Форма, волластонит	Триклинная	$P1$	$a=0{,}788$, $b=0{,}727$, $c=0{,}703$, $\alpha=90°$, $\beta=95°16'$	6	0,383 (8); 0,352 (8); 0,331 (8); 0,297 (10); 0,247 (6); 0,218 (6); 0,183 (6); 0,172 (6)
	α-Форма, псевдоволластонит	Триклинная (псевдомоноклинная)		$a=0{,}690$, $b=0{,}118$, $c=0{,}197$, $\alpha=\gamma=90°$, $\beta=90°48'$	8	0,342 (2); 0,323 (8); 0,280 (6); 0,244 (2); 0,199 (2); 0,197 (10); 0,147 (2); 0,125 (2)

Продолжение табл. 2

Силикат	Модификация, название минерала	Система	Пространственная группа симметрии	Параметры решетки, нм	Число формульных единиц	Основные дифракционные максимумы (межплоскостные расстояния) d, нм (в скобках — относительная интенсивность)
$2CaO \cdot SiO_2$	γ-Форма, шеннонит	Ромбическая	$Pbnm$	a=0,508, b=0,112, c=0,677	4	0,566 (ср); 0,433 (ср.); 0,382 (ср.); 0,301 (с.); 0,274 (о.с.); 0,1908 (с.); 0,1805 (ср.с); 0,1631 (ср.); 0,1471 (ср); 0,1138 (ср.)
	β-Форма, ларнит (стабилизирован бором)	Моноклинная	$P112_1/n$	a=0,928, b=0,548, c=0,676, β=94°33′		0,2878 (ср.); 0,2813 (ср.); 0,2794 (ср.); 0,2785 (о.с.); 0,2748 (с.); 0,2732 (ср); 0,2718 (ср.); 0,2609 (с.); 0,2189 (с.)
	α_m'-Форма	»	Pm, $P2_1$ или $P2$	a=0,550, b=0,683, c=0,932, β=90,3° (при 900°C)		0,465 (20); 0,345 (20); 0,315 (20); 0,287 (20); 0,282 (20); 0,278 (50); 0,2715 (100)
	α_L'-Форма	Ромбическая	$Pmcm$	a=0,112, b=0,189, c=0,684, (при 1000°C)		0,2918 (25); 0,2796 (70); 0,2788 (100); 0,2749 (83); 0,2320 (20); 0,2216 (30)
	α_H'-Форма	»	$Pmcm$	a=0,559, b=0,954, c=0,686 (при 1250°C)	4	0,345 (20); 0,327 (50); 0,289 (90); 0,280 (100); 0,271 (80); 0,233 (20)
	α-Форма	Гексагональная	$P\bar{3}ml$	a=0,553, c=0,731 (при 1500°C)		0,2876 (ср.); 0,2759 (с.); 0,2712 (о.с.); 0,2208 (ср.); 0,1935 (ср.)
$3CaO \cdot SiO_2$	Низкотемпературная полиморфная форма T_I	Триклинная	$P1$	a=2,439, b=1,421, c=2,510, α=89,91° β=γ=89,69°		0,302 (с.); 0,2776 (о.с.); 0,2730 (с.); 0,2602 (о.с.); 0,2185 (о.с.); 0,1863 (о.с.); 0,1771 (с.); 0,1752 (с.); 0,1632 (с.)
$2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$	Кордиерит	Ромбическая	$Cccm$	a=0,967, b=1,703, c=0,935	4	0,829 (70); 0,403 (50); 0,343 (80); 0,311 (60); 0,300 (100); 0,263 (40); 0,169 (60); 0,123 (30)
$MgO \cdot SiO_2$	Энстатит	»	$Pbca$	a=1,822, b=0,881, c=0,511		0,316 (100); 0,286 (80); 0,247 (50); 0,148 (60); 0,146 (40); 0,138 (40)
$2MgO \cdot SiO_2$	Форстерит	»	$Pbnm$	a=0,475, b=1,023, c=0,598	8	0,3875 (7); 0,2753 (9); 0,2497 (10); 0,2441 (10); 0,2250 (9); 0,1741 (10)
$Na_2O \cdot 3CaO \cdot 6SiO_2$	Девитрит	Триклинная		a=1,020, b=1,068, c=0,723		0,990 (30); 0,476 (35); 0,417 (40); 0,331 (80); 0,325 (70); 0,2990 (100); 0,2561 (35); 0,2477 (30); 0,1841 (40)
$Na_2O \cdot SiO_2$		Гексагональная		a=0,608, c=0,483		0,526 (40); 0,356 (40); 0,340 (100); 0,257 (45); 0,2412 (50); 0,1889 (25)

Продолжение табл. 2

Силикат	Модификация, название минерала	Система	Пространственная группа симметрии	Параметры решетки, нм	Число формульных единиц	Основные дифракционные максимумы (межплоскостные расстояния), нм (в скобках — относительная интенсивность)
$Na_2O \cdot SiO_2$	α-Форма, (высокотемпературная)	Ромбическая		$a=0,643$, $b=1,546$, $c=0,491$	4	0,492 (3); 0,377 (10); 0,331 (7); 0,2739 (1); 0,245 (5); 0,1977 (2)
	β-Форма (низкотемпературная)	Моноклинная	$P2_1/a$	$a=1,226$, $b=0,480$, $c=0,807$, $\beta=104°18'$	4	0,598 (40); 0,413 (30); 0,394 (50); 0,377 (30); 0,362 (40); 0,2970 (50); 0,2426 (100); 0,1826 (30)
$2Na_2O \cdot SiO_2$		Триклинная	$P\overline{1}$	$a=0,558$, $b=0,620$, $c=0,851$, $\alpha=102°57'$, $\beta=95°54'$, $\gamma=123°36'$	2	0,486 (70); 0,377 (60); 0,349 (60); 0,2668 (70); 0,2622 (70); 0,2571 (80); 0,2317 (80); 0,2276 (100); 0,2168 (80)
SiO_2	β-Кварц (низкотемпературный)	Тригональная	$P3_121$	$a=0,491$	3	0,334 (10); 0,1813 (9); 0,1539 (9); 0,1380 (8); 0,1372 (9); 0,1198 (8); 0,1192 (8); 0,1079 (8)
	α-Кварц (высокотемпературный)	Гексагональная	$P6_222$	$a=0,501$, $c=0,547$	3	0,443 (6); 0,342 (10); 0,255 (6); 0,205 (6); 0,185 (9); 0,158 (8); 0,1421 (8); 0,1393 (8)
	α-Тридимит (высокотемпературный)	»	$P6_3/mmc$	$a=0,504$, $c=0,824$	4	0,439 (10); 0,412 (10); 0,373 (9); 0,323 (5); 0,294 (5); 0,249 (7); 0,228 (5); 0,169 (7); 1,528 (7)
	α-Кристобалит (высокотемпературный)	Кубическая	$Fd3m$	$a=0,716$	8	0,415 (10); 0,253 (9); 0,207 (5); 0,1641 (7); 0,1460 (6); 0,1266 (5); 0,1210 (5)
	β-Кристобалит (низкотемпературный)	Тетрагональная	$P4_12_12$	$a=0,497$, $c=0,693$	4	0,404 (10); 0,313 (2); 0,285 (2); 0,248 (3); 0,193 (1); 0,187 (1)

Примечание. с — сильная, о. с.— очень сильная, ср.— средняя.

Таблица 3. **Структурные характеристики некоторых тугоплавких оксидов**

Оксид	Минерал. Модификация	Система	Пространственная группа симметрии	Структурный тип	Параметры решетки, нм	Число формульных единиц	Координационное число: катиона	Координационное число: кислорода	Основные дифракционные максимумы (межплоскостные расстояния) *d*, нм (в скобках — относительная интенсивность)
BeO	Бромеллит	Гексагональная	$P6_3mc$	ZnS Вюртцит	$a=0{,}269$, $c=0{,}437$	2	4	4	0,2329 (10); 0,2048 (9); 0,1342 (6); 0,1233 (6); 0,1143 (6)
MgO	Периклаз	Кубическая	$Fm3m$	NaCl	$a=0{,}4211$	4	6	6	0,2431 (9); 0,2108 (10); 0,1213 (8); 0,0939 (8)
Al_2O_3	Корунд, α-Al_2O_3	Тригональная	$R\overline{3}c$	α-Al_2O_3	$a=0{,}4758$, $c=1{,}2991$	2	6	4	0,254 (6); 0,2081 (9); 0,1738 (5); 0,1599 (10); 0,1513 (5); 0,1401 (6); 0,1374 (7); 0,0955 (5)
	Технический глинозем, γ-Al_2O_3	Кубическая	$Fd3m$	Шпинель	$a=0{,}790$	8	6; 4	3; 1	0,272 (3); 0,2595 (2); 0,2455 (4); 0,2291 (3); 0,1988 (5); 0,1389 (10)
CaO	Известь	»	$Fm3m$	NaCl	$a=0{,}4797$	4	6	6	0,276 (4); 0,239 (10); 0,169 (6); 0,1455 (2), 0,1382 (2), 0,1071 (3)
Sc_2O_3		»	$I2_13$	Mn_2O_3	$a=0{,}9845$	16	6	4	0,4021 (30); 0,2841 (100); 0,2099 (26); 0,1930 (20); 0,1741 (78); 0,1484 (33)
TiO_2	Рутил α-TiO_2	Тетрагональная	$P4/mnm$	Рутил	$a=0{,}4584$, $c=0{,}2953$	2	6	3	0,324 (8); 0,249 (6); 0,219 (3); 0,169 (10); 0,162 (3); 0,1355 (3)
	Анатаз, β-TiO_2	»	$I4/amd$		$a=0{,}3733$, $c=0{,}937$	4	6	3	0,352 (10); 0,237 (3) 0,188 (4); 0,170 (3); 0,166 (3); 0,1480 (2,5)
	Брукит	Ромбическая	$Pbca$		$a=0{,}5436$, $c=0{,}9166$	8	6	3	0,346 (6); 0,322 (10); 0,287 (6), 0,245 (8); 0,1681 (10); 0,1619 (6); 0,1356 (8)
V_2O_3		Тригональная	$R\overline{3}c$	α-Al_2O_3	$a=0{,}4933$, $c=0{,}1394$	2	6	4	0,365 (6); 0,270 (8); 0,247 (6); 0,169 (10); 0,1429 (3)
Cr_2O_3		»	$R\overline{3}c$	α-Al_2O_3	$a=0{,}4950$, $c=1{,}1665$	2	6	4	0,362 (4,5); 0,267 (7); 0,247 (7); 0,217 (3); 0,181 (4,5); 0,167 (10); 0,1465 (3); 0,1432 (4,5)
MnO	Манганозит	Кубическая	$Fm3m$	NaCl	$a=0{,}4435$	4	6	6	0,2561 (8); 0,2218 (10); 0,1568 (10); 0,1337 (8); 0,1280 (8); 0,1109 (7); 0,1018 (8); 0,0992 (10); 0,0905 (10),

Продолжение табл. 3

Оксид	Минерал. Модификация	Система	Пространственная группа симметрии	Структурный тип	Параметры решетки, нм	Число формульных единиц	Координационное число		Основные дифракционные максимумы (межплоскостные расстояния) d, нм (в скобках — относительная интенсивность)
							катиона	кислорода	
NiO	Бунзенит	Кубическая	$Fm3m$	NaCl	a=0,4195	4	6	6	0,2417 (8); 0,2085 (10); 0,1476 (9); 0,1261 (9); 0,1208 (9); 0,1045 (7)
GeO_2	α-GeO_2 (высокотемпературный)	Тригональная	$P3_121$		a=0,498, c=0,5652	3	4	2	0,432 (20); 0,3429 (100); 0,2366 (20); 0,2159 (20); 0,1870 (15); 0,1568 (15)
	β-GeO_2 (низкотемпературный)	Тетрагональная	$P4/mnm$	Рутил	a=0,439, c=0,286	2	6	3	0,3108 (100); 0,2399 (60); 0,1620 (50); 0,1555 (17); 0,1305 (20); 0,1300 (17)
Y_2O_3		Кубическая	$Ia3$	Mn_2O_3	a=1,0605	16	6	4	0,434 (15); 0,3060 (100); 0,2652 (30); 0,2080 (10); 0,1874 (45); 0,1599 (30)
ZrO_2	Бадделеит α-ZrO_2 (низкотемпературный)	Моноклинная	$P2_1/c$	Искаженная решетка типа флюорита	a=0,521, b=526, c=0,537	4	8	4	0,319 (10); 0,285 (8); 0,263 (3); 0,185 (3); 0,181 (4); 0,166 (2,5)
	β-ZrO_2 (высокотемпературный)	Тетрагональная		Флюорит	a=0,507	4	8	4	0,293 (10); 0,1808 (6); 0,1788 (10); 0,1530 (10); 0,1471 (6); 0,1269 (6); 0,1165 (7); 0,1104 (6); 0,1041 (7)
La_2O_3		Тригональная	$P\bar{3}m1$	La_2O_3	a=0,394, c=0,615	1	7	6; 4	
CeO_2		Кубическая	$Fm3m$	Флюорит	a=0,5395	4	8	4	0,3124 (100); 0,2706 (30); 0,1913 (50); 0,1632 (45); 0,1241 (15); 0,1104 (10); 0,0915 (15)
HfO_2		Моноклинная	$P2_1/c$		a=0,511, b=514, c=0,528				0,2945 (100); 0,2545 (80); 0,1819 (80); 0,1809 (80); 0,1780 (80); 0,1564 (80); 0,1528 (80); 0,1517 (80)
ThO_2	Торианит	Кубическая	$Fm3m$	Флюорит	a=0,557	4	8	4	0,3216 (10); 0,2776 (8); 0,1964 (10); 0,1675 (10); 0,1277 (8); 0,1074 (8)

раэдрических пустот плотной гексагональной упаковки атомов кислорода, т. е. имеют координационное число 4.

Таблица 4. **Структурная характеристика шпинелей (кубическая система, пространственная группа симметрии $Fd3m$, $Z = 8$)**

Соединение	Минерал	Параметр решетки, нм	Межплоскостные расстояния d, нм
$MgO \cdot Al_2O_3$	Магнезиальная (благородная) шпинель	0,8075	0,2439; 0,2018; 0,1558; 0,1429; 0,1233; 0,1166
$MgO \cdot Cr_2O_3$	Магнезиохромит	0,8321	0,2514; 0,2080; 0,1605; 0,1473; 0,1270; 0,1201
$MgO \cdot Fe_2O_3$	Магнезиоферрит	0,8382	0,2532; 0,2094; 0,1619; 0,1483; 0,1281; 0,1210
$FeO \cdot Al_2O_3$	Герцинит	0,8136	0,2458; 0,2034; 0,1570; 0,1441; 0,1242; 0,1175
$FeO \cdot Cr_2O_3$	**Хромит**	0,8360	0,2525; 0,2090; 0,1613; 0,1478; 0,1275; 0,1206
$FeO \cdot Fe_2O_3$	Магнетит	0,8396	0,2541; 0,2098; 0,1612; 0,1479; 0,1277; 0,1209
$MnO \cdot Al_2O_3$	Галаксит	0,8287	0,2497; 0,2071; 0,1559; 0,1467; 0,1265; 0,1197
$ZnO \cdot Al_2O_3$	Ганит	0,8078	0,2440; 0,2019; 0,1559; 0,1429; 0,1233; 0,1167
$ZnO \cdot Cr_2O_3$	Хромоцинковая шпинель	0,8312	0,2512; 0,2078; 0,1604; 0,1471; 0,1269; 0,1200

В простых оксидах с общей формулой $Me_2^{3+}O_3$ весьма часто встречается структурный тип корунда, к которому кроме α-Al_2O_3 принадлежат, например, структуры гематита α-Fe_2O_3, Cr_2O_3, V_2O_3 и т. д. В основе подобных структур лежит гексагональная плотная упаковка анионов кислорода, в которой уже не все, а только $^2/_3$ октаэдрических пустот заняты катионами металла. Подобную же структуру имеют и некоторые двойные оксиды, например изоморфный гематиту ильменит $FeO \cdot TiO_2$, структура которого образуется, если в Fe_2O_3 заменить половину катионов железа на катионы титана.

Многие простые оксиды с общей формулой $Me^{4+}O_2$ кристаллизуются в структурном типе флюорита CaF_2, например ThO_2, CeO_2, UO_2, ZrO_2 (искаженная структура флюорита), или структурном типе рутила TiO_2, например GeO_2, TiO_2, MnO_2, MoO_2, WO_2 и т. д.

Способность крупных по размеру катионов участвовать наряду с кислородом в плотной упаковке атомов приводит иногда к тому, что соединения, имеющие одинаковые эмпирические формулы, существенно отличаются по своей структуре. Если, например, сравнить ильменит $FeO \cdot TiO_2$ и перовскит $CaO \cdot TiO_2$, то в первом плотную упаковку создают только анионы O^{2-}, а катионы Fe^{2+} и Ti^{4+} распределяются в пустотах этой упаковки, в перовските же в плотной упаковке участвуют наряду с O^{2-} также и катионы Ca^{2+}, а в пустотах располагаются только катионы Ti^{4+}.

Большая группа сложных двойных оксидов кристаллизуется в структурном типе шпинели. К собственно шпинелям относятся кристаллизирующиеся в кубической системе двойные оксиды с общей формулой $Me^{2+}O \cdot Me_2^{3+}O_3$, где Me^{2+} — Mg, Fe, Mn, Zn, Be, Ni, Co, Ca, Ba, Sr, Cd, Pb, а Me^{3+} — Al, Fe, Mn, Cr, Ga, La и др. Следует отметить, что не все соединения, которые по своей формуле $MeO \cdot Me_2O_3$ и свойствам должны быть отнесены к шпинелям, кристаллизуются в кубической системе. Например, решетки $BeO \cdot Al_2O_3$ и $CaO \cdot Cr_2O_3$ принадлежат к ромбической системе. В то же время некоторые соединения с общей формулой $2Me^{2+}O \cdot Me^{4+}O_2$, например $2MgO \cdot TiO_2$, кристаллизуются в решетке шпинелей и поэтому тоже могут быть отнесены к этому классу соединений. В зависимости от вида катиона Me^{3+} различают алюмошпинели (например, благородная шпинель $MgO \cdot Al_2O_3$, герцинит $FeO \cdot Al_2O_3$ и др.), феррошпинели (например, магнезиоферрит $MgO \cdot Fe_2O_3$, магнетит $FeO \cdot Fe_2O_3$), хромошпинели (например, феррохромит $FeO \cdot Cr_2O_3$ и др.) и т. д.

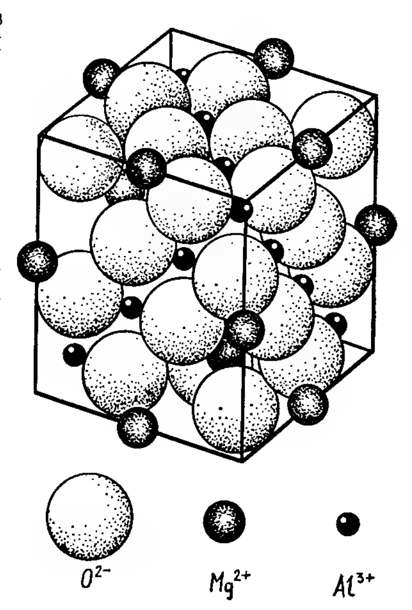


Рис. 7. Структура благородной шпинели $MgO \cdot Al_2O_3$

Собственно шпинели имеют гранецентрированную кубическую элементарную ячейку, содержащую 8 формульных единиц. Основу структуры составляет плотнейшая кубическая упаковка из анионов кислорода, в которой на 32 аниона кислорода в каждой элементарной ячейке приходятся 32 октаэдрические и 64 тетраэдрические пустоты. Из общего числа этих 96 пустот только 16 октаэдрических и 8 тетраэдрических заняты катионами металлов. В зависимости от распределения катионов металлов по октаэдрическим и тетраэдрическим положениям различают шпинели нормальные, обращенные (обратные) и смешанные.

В нормальных шпинелях двухзарядные катионы металла Me^{2+} располагаются в тетраэдрических пустотах, а трехзарядные катионы Me^{3+} — в октаэдрических (рис. 7). Общую структурную формулу таких шпинелей можно записать в виде $Me_{[4]}^{2+} Me_{[6]}^{3+} O_4$ (индекс внизу означает координационное число катиона по кислороду). Такую структуру имеют, например, $MgAl_2O_4$, $CoAl_2O_4$, $ZnFe_2O_4$,

$CdFe_2O_4$, $NiAl_2O_4$, $MnAl_2O_4$, $ZnAl_2O_4$ и др. В природе наиболее распространены шпинели нормального типа.

В обратных шпинелях катионы Me^{2+} и одна половина катионов Me^{3+} находятся в октаэдрических пустотах, а другая — в тетраэдрических, что соответствует формуле $Me^{2+}_{[6]}Me^{3+}_{[4]}Me^{3+}_{[6]}O_4$. К обратным шпинелям относятся, например, $FeFe_2O_4$, $TiFe_2O_4$, $NiFe_2O_4$ и многие другие соединения класса феррошпинелей. Состав простых (т. е. содержащих не более двух катионов) феррошпинелей соответствует общей формуле $Me^{2+}O^{2-} \cdot Fe_2^{3+}O_3^{2-}$, где Me^{2+} — Fe, Co, Ni, Mn, Zn, Cu, Cd, Mg. К этому же классу принадлежат широко применяемые ферромагнитные материалы — ферриты.

Ферритами называются магнитные полупроводники со структурой ионных кристаллов, образованных на основе Fe_2O_3 с оксидами других металлов. Состав ферритов выражается общей формулой $(Me_2^kO_k^{2-})_m \cdot (Fe_2^3O_3^{2-})_n$, где Me — металл; k — валентность металла; m и n — целые числа. В структурном отношении ферриты можно разделить на следующие основные группы:

1) феррошпинели со структурой природного минерала шпинели $MgO \cdot Al_2O_3$;

2) феррогранаты со структурой минерала граната $Ca_3Al_2(SiO_4)_3$;

3) гексаферриты с гексагональной структурой минералов типа $MeO \cdot 6Fe_2O_3$, где Me — Ba, Pb, Sr;

4) ортоферриты с орторомбической структурой перовскита $CaO \cdot TiO_2$.

В смешанных шпинелях с общей формулой $(Me^{2+}_{1-x}Me^{3+}_x)_{[4]} \cdot (Me^{2+}_xMe^{3+}_{2-x})_{[6]} \cdot O_4$ катионы двух- и трехвалентных металлов могут одновременно находиться как в тетраэдрических, так и в октаэдрических положениях, причем параметр x, определяющий долю катионов Me^{3+}, расположенных в тетраэдрическом положении, служит мерой (степенью) обращенности структуры шпинели (при $x=0$ получается нормальная, а при $x=1$ обратная шпинель). К смешанным шпинелям относятся, например, $MgFe_2O_4$ и $MnFe_2O_4$, для которых параметр x соответственно равен 0,9 и 0,2.

Сходство структур и параметров решетки многих шпинелей обусловливает одну из их особенностей — легкость образования между ними твердых растворов замещения (шпинелидов). Неограниченная растворимость установлена, например, для кристаллов $MgAl_2O_4$ и $MgCr_2O_4$, $FeCr_2O_4$ и $FeFe_2O_4$ и т. д. Полная изоморфная смешиваемость (см. ч. I, раздел 2.5) в шпинелях наблюдается между Mg^{2+} и Fe^{2+}, алюминий может замещаться на Fe^{3+} и Cr^{3+} с образованием твердых растворов между алюмо- и феррошпинелями, между алюмо- и хромошпинелями и т. д. Некоторые шпинели образуют твердые растворы с оксидами трехвалентных металлов, например $MgAl_2O_4$ с Al_2O_3, особенно с γ-формой Al_2O_3, имеющей кристаллическую решетку, близкую к решетке шпинелей.

Шпинелеподобные структуры с недостатком катионов металла имеют некоторые простые оксиды, например γ-Fe_2O_3. В элементарной ячейке шпинелей содержится 32 аниона кислорода и 24 катиона металла, однако если, например, в магнетите $FeO \cdot Fe_2O_3$ (Fe_3O_4) имеется полная «норма» катионов, из которых $1/3$ представлена Fe^{2+}, а остальные — Fe^{3+}, то в шпинелеподобной структуре γ-Fe_2O_3 на одну элементарную ячейку приходится в среднем только $21^1/_3$ катионов железа, распределенных в статистическом беспорядке по 8 тетраэдрическим и 16 октаэдрическим позициям.

2.3. СТРУКТУРА БОРИДОВ, КАРБИДОВ, НИТРИДОВ И СИЛИЦИДОВ

Большинство боридов, карбидов и нитридов, особенно переходных металлов относятся к фазам внедрения (см. ч. I, раздел 2.5), хотя бориды занимают среди этих фаз особое положение.

Особенности электронного строения атома бора и его большой размер (радиус атома бора 0,088 нм) по сравнению с атомами азота (0,070 нм) и углерода (0,077 нм) делают характерным для боридов в отличие от нитридов и карбидов наличие в структуре непосредственных связей между атомами бора. Это отличает их от типичных фаз внедрения, причем различные комбинации sp^3- и sp^2-гидридных орбиталей атома бора обусловливают большое многообразие структур, образуемых боридами.

Атомное соотношение бора и металла (Me) в боридах может изменяться в очень широких пределах — от 1 : 4 до 12 : 1 [для большинства боридов содержание в них бора составляет 25 ... 66,7% (мас.)], что отвечает составу боридов от Me_4B до MeB_{12}. При изменении состава существенно меняется и структура боридов, в частности характер структурных комплексов, образованных связанными друг с другом атомами бора, которые усложняются по мере увеличения в боридах содержания бора. В структуре боридов, бедных бором, присутствуют изолированные атомы бора (такие бориды особенно близки к фазам внедрения), которые по мере увеличения содержания бора образуют пары, связанные между собой ковалентными связями, простые и сложные цепи, плоские или гофрированные сетки и, наконец, каркас из атомов бора. Например, в структуре кубического борида лантана LaB_6 атомы бора связаны в трехмерный каркас, состоящий из октаэдрических групп (в этой структуре в вершинах куба располагаются 8 октаэдров из атомов бора, а внутри в пустотах куба — атомы лантана).

Многие бориды (например, TiB_2, ZrB_2, CrB_2) кристаллизуются в структурном типе борида алюминия AlB_2. Структура AlB_2 сложена из трехгранных призм, в вершинах которых расположены атомы металла, а в центре — атомы бора. Последние при этом образуют гофрированные плоские сетки. Координационное число атомов металла по бору в подобных боридах составляет 12, а бора по металлу — 6. Эту же структуру можно описать несколько иначе, представив, что атомы металла расположены плотноупакованными

слоями, а атомы бора — тоже слоями, находящимися между слоями атомов металла.

Большинство карбидов переходных металлов имеют плотноупакованную решетку из атомов металла, в междоузлиях которой расположены атомы углерода. Карбид кремния SiC также относится к одному из типов плотноупакованных структур (плотную упаковку создают атомы кремния, а в ее пустотах находятся атомы углерода).

Кристаллическую структуру SiC можно представить как состоящую из слоев, образованных тетраэдрическими группами $[SiC_4]$ и $[CSi_4]$. Политипные разновидности SiC (см. ч. I, разд. 2.4) отличаются тем, что повторяющиеся в элементарной ячейке слои чередуются в направлении оси c через различные расстояния (через различное число слоев). Если атом C (или Si) находится в какой-то начальной точке 1 одного слоя, то соответствующий атом следующего слоя будет расположен в точке 2, сдвинутой на определенное расстояние вправо, или в точке 3, сдвинутой на то же расстояние влево, в третьем слое следующий атом может снова находиться справа или слева от точек 2 или 3, но не будет располагаться непосредственно над атомом предыдущего слоя. Таким образом, в направлении, перпендикулярном плоскости слоев, атомы C или Si образуют зигзагообразную последовательность, например 1—2—1—2 или 1—3—1—3 и т. д. Если эта последовательность имеет два смещения вправо, а затем два смещения влево, структура обозначается как 22, если имеется три смещения вправо, а затем три влево,— как 33. Иногда могут быть три смещения вправо, затем два влево и, если в элементарной ячейке это повторяется три раза, структура записывается как 323232. Такое обозначение достаточно наглядно, но для многослойных политипов становится весьма громоздким. Более простая, но менее наглядная система обозначения включает в себя цифровое обозначение числа слоев в элементарной ячейке политипа и буквенное обозначение симметрии элементарной ячейки: C (кубическая), R (ромбоэдрическая), H (гексагональная). Например, гексагональный четырехслойный политип с последовательностью 22 обозначается как $4H$, шестислойный политип с последовательностью 33 — как $6H$, девятнадцатислойный политип с последовательностью 23232323 — как $19H$ и т. д. С увеличением числа слоев длина оси c пропорционально увеличивается и может достигать весьма больших значений. Например, для политипа $19H$ $a=0{,}3073$ нм и $c=0{,}2513\cdot 19=4{,}775$ нм.

Большинство нитридов переходных металлов представляют собой типичные фазы внедрения. Наиболее практически важные нитриды бора, алюминия и кремния имеют слоистую или цепочечную структуру. Структура высокотемпературной α-модификации BN, имеющей наибольшее практическое значение, аналогична слоистой структуре графита и состоит из графитоподобных образованных гексагональными кольцами слоев из атомов азота и чередующихся с ними по оси c таких же слоев из атомов бора. Причем в отличие от графита гексагональные кольца из атомов азота и бора расположены точно друг над другом. Нитрид алюминия имеет гексагональную решетку структурного типа вюртцита ZnS. Структура гексагональных α- и β-модификаций нитрида кремния построена из слегка искаженных, соединенных вершинами тетраэдров $[SiN_4]$, в центре которых находится атом кремния, а в вершинах — атомы азота с расстоянием Si—N$\sim$0,272—0,275 нм.

В структуре силицидов, так же как и в боридах, можно выделить структурные типы с изолированными атомами Si (например, Cr_3Si, Mn_3Si и др.), с изолированными парами атомов Si($FeSi_{2,5}$, Zr_5Si_4 и др.), с цепочками из атомов Si(Cr_5Si_3, W_5Si_3, $ZrSi_2$ и др.), со слоями из атомов Si($Mn_{11}Si_{19}$, USi_2 и др.) и, наконец, с кремниевым каркасом ($SrSi_2$, $ThSi_2$ и др.). Для силицидов переходных металлов часто характерно окружение атомов одного вида атомами другого вида. Из силицидов $3d$-, $4d$-переходных металлов можно выделить четыре группы соединений по составу, близких к Me_3Si, Me_5Si_3, MeSi и $MeSi_2$, многие из которых являются фазами переменного состава. Большинство фаз типа Me_3Si имеет кубическую решетку, фазы типа Me_5Si_3 и $MeSi_2$ образуются многими металлами и чаще всего имеют гексагональную и тетрагональную структуры.

Структурная характеристика некоторых бескислородных тугоплавких неметаллических соединений приведена в табл. 5.

2.4. ПОЛИМОРФИЗМ

Полиморфизмом называется способность вещества одного и того же состава существовать в зависимости от внешних условий в нескольких кристаллических формах (полиморфных модификациях) с различной структурой (для простых веществ это явление иногда называют аллотропией).

Полиморфизм широко распространен в природе и является одним из характерных свойств кристаллических веществ. Полиморфные модификации, отличаясь внутренней структурой, имеют в связи с этим и различные свойства. Поэтому изучение полиморфизма чрезвычайно важно для практики.

К внешним условиям, определяющим полиморфизм, относятся прежде всего температура и давление, поэтому каждая полиморфная модификация имеет свою область температур и давлений, при которых она существует в термодинамически стабильном (равновесном) состоянии и вне которых она стабильной быть не может, хотя и может существовать в метастабильном, т. е. неравновесном, состоянии.

2.4.1. Термодинамические и структурные причины полиморфизма

Устойчивой при данных условиях будет полиморфная форма с минимальной свободной энергией. Если рассматривать полиморфные превращения при постоянном давлении и пренебречь происхо-

Таблица 5. Структурная характеристика некоторых бескислородных тугоплавких неметаллических соединений

Соединение	Модификация	Система	Пространственная группа симметрии	Структурный тип	Параметры решетки, нм	Основные дифракционные максимумы (межплоскостные расстояния) *d*, нм (в скобках — относительная интенсивность)
TiB_2		Гексагональная	*P*6/*mmm*	AlB_2	*a*=0,3026, *c*=0,3213	0,262 (ср.); 0,203 (о.с.); 0,151 (ср.); 0,137 (ср.с.); 0,121 (ср.); 0,110 (ср.с.); 0,0991 (ср.); 0,0946 (с.); 0,0843 (с.)
ZrB_2		»	*P*6/*mmm*	AlB_2	*a*=0,3168, *c*=0,3528	0,353 (45); 0,274 (65); 0,216 (100); 0,1585 (20); 0,1484 (20); 0,1445 (20)
CrB_2		»	*P*6/*mmm*	AlB_2	*a*=0,2970, *c*=0,3074	0,2654 (с.); 0,1970 (о.с.); 0,1485 (ср.); 0,1336 (ср.с.); 0,1186 (с.); 0,1066 (ср.); 0,0985 (сл.); 0,0972 (сл.); 0,0926 (сл.)
SiC	α	Гексагональная *	$P6_3mc$	ZnS вюртцит	*a*=0,3073, *c*=1,0053	0,2573 (100); 0,2513 (80); 0,2352 (90); 0,1604 (30); 0,1537 (45); 0,1418 (40); 1311 (35)
	β	Кубическая	*F*43*m*	ZnS сфалерит	*a*=0,4357	0,251; 0,154; 0,131
HfC		»	*Fm*3*m*	NaCl	*a*=0,4641	0,268 (100); 0,2321 (90); 0,1641 (70); 0,1399 (80); 0,0784 (80); 0,0773 (70)
TiC		»	*Fm*3*m*	NaCl	*a*=0,4329	0,249 (7); 0,215 (10); 0,152 (5); 0,1300 (2,5); 0,1245 (1); 0,0990 (0,5); 0,0965 (0,9)
ZrC		Кубическая	*Fm*3*m*	NaCl	*a*=0,4683	0,270 (10); 0,234 (7,5); 0,1652 (5); 0,1407 (4); 0,1349 (1,5); 0,1071 (1,5); 0,1043 (1,5); 0,0952 (1,2); 0,0898 (1)
NbC		»	*Fm*3*m*	NaCl	*a*=0,4409	0,256 (о.с); 0,222 (с.); 0,1570 (с.); 0,1339 (с.); 0,1282 (ср.); 0,0993 (с.); 0,0906 (с.)
BN	α	Гексагональная	$P\overline{6}m2$	BN	*a*=0,2504, *c*=0,6661	0,333 (100); 0,217 (15); 0,206 (6); 0,1817 (13); 0,1667 (6); 0,1253 (6); 0,1173 (8)
	β	Кубическая	$F\overline{4}3m$	ZnS сфалерит	*a*=0,3616	0,2088 (100); 0,1808 (2); 0,1278 (6); 0,1090 (3); 0,1044 (1); 0,0904 (1); 0,0829 (3)
AlN		Гексагональная	$P6_3mc$	ZnS вюртцит	*a*=0,3111, *c*=0,4978	0,2694 (с.); 0,2492 (с.); 0,2361 (с.); 0,1829 (ср.); 0,1563 (о.с.); 0,1419 (о.с.), 0,1349 (сл.); 0,1325 (о.с.); 0,1304 (ср.)
TiN		Кубическая	*Fm*3*m*	NaCl	*a*=0,4244	0,2440 (с.); 0,2116 (о.с.); 0,1494 (ср.); 0,1275 (сл.); 0,0970 (с.); 0,0945 (ср.); 0,0863 (сл.); 0,0813 (сл.)
Si_3N_4	α	Гексагональная	*P*31*c*	Si_3N_4	*a*=0,7765, *c*=0,5622	0,432 (50); 0,2893 (85); 0,2599 (75); 0,2547 (100); 0,2320 (60); 0,2083 (55)
	β	То же	$P6_3/m$		*a*=0,7606, *c*=0,2909	0,331 (85); 0,2668 (100); 0,2492 (100); 0,1753 (70); 0,1288 (85); 0,1255 (85)

Продолжение табл. 5

Соединение	Модификация	Система	Пространственная группа симметрии	Структурный тип	Параметры решетки, нм	Основные дифракционные максимумы (межплоскостные расстояния) d, нм (в скобках — относительная интенсивность)
ZrN		Кубическая	$Fm3m$	NaCl	$a=0{,}4619$	0,2642 (о.с.); 0,2315 (о.с.); 0,1618 (о.с.); 0,1380 (о.с.); 0,1321 (с.); 0,1050 (с.); 0,1023 (с.); 0,0934 (о.с.); 0,0880 (о.с.); 0,0808 (с.); 0,0773 (о.с.)
$TaSi_2$		Гексагональная	$P6_222$	$CrSi_2$	$a=0{,}4778$, $c=0{,}6558$	0,413 (22); 0,350 (100); 0,257 (60); 0,2246 (95); 0,2187 (30); 0,2070 (35); 0,1932 (60)
$ZrSi_2$		Ромбическая	$Cmcm$	$ZrSi_2$	$a=0{,}372$, $b=1{,}476$, $c=0{,}367$	0,361 (30); 0,228 (40); 0,296 (25); 0,245 (30); 0,2305 (100); 0,2035 (25); 0,186 (30); 0,183 (30)
WSi_2		Тетрагональная	$I4/mmm$	$MoSi_2$	$a=0{,}321$, $c=0{,}788$	0,2026 (с.); 0,1410 (с.); 0,1309 (о.с.); 0,1255 (о.с.); 0,1133 (с.); 0,1058 (с.); 0,1011 (о.с.); (о.с.); 0,0987 (с.); 0,0980 (с.); 0,0900 (с.); 0,0882 (с.)
$MoSi_2$		То же	$I4/mmm$	$MoSi_2$	$a=0{,}320$, $c=0{,}786$	0,391 (4); 0,295 (5); 0,225 (10); 0,203 (10); 0,195 (3); 0,159 (3); 0,1253 (5); 0,111 (3); 0,0980 (4)

* Представитель политипных разновидностей (шестислойный политип).

дящим при этом изменением объема, которое, как правило, невелико, то энергия Гельмгольца F данной полиморфной модификации определяется выражением $F=U-TS$, где U — внутренняя энергия; T — абсолютная температура; S — энтропия.

Рассмотрим характер изменения энергии Гельмгольца и внутренней энергии в зависимости от температуры для двух полиморфных модификаций M и N какого-либо вещества с температурой полиморфного превращения $T_{пр}$ (рис. 8). При нулевой абсолютной температуре $TS=0$ и $F=U$, т. е. стабильной будет полиморфная форма M с наименьшей внутренней энергией, а кривые зависимости U и F от температуры для любой модификации будут начинаться из одной точки на оси ординат.

Рис. 8. Изменение энергии Гельмгольца F и внутренней энергии U в зависимости от двух полиморфных модификаций M и N

С повышением температуры внутренняя энергия возрастает, поскольку в соответствии с первым законом термодинамики при отсутствии работы расширения (изменением объема при увеличении температуры можно пренебречь) вся сообщаемая системе теплота идет на увеличение запаса ее внутренней энергии. Энергия Гельмгольца, наоборот, является убывающей функцией от температуры, поскольку в соответствии с выражением

$$\left(\frac{dF}{dT}\right)_V = -S$$

ее первая производная по температуре (при постоянном объеме V) отрицательна (величина S всегда положительна). Таким образом, с возрастанием температуры энергия Гельмгольца падает за счет увеличения энтропии. С повышением температуры величина члена TS в уравнении $F=U-TS$ становится все более существенной. Если одна из рассматриваемых модификаций, например N, имеет большую энтропию, то для нее будет характерным более резкое снижение энергии Гельмгольца F с возрастанием температуры, т. е. кривые F_M и F_N могут пересечься при какой-то температуре $T_{пр}$, выше которой модификация N, несмотря на большую внутреннюю энергию, будет иметь меньшую энергию Гельмгольца. Температура $T_{пр}$ и является температурой полиморфного превращения, ниже которой устойчива модификация M ($F_M<F_N$), а выше — модификация N ($F_N<F_M$). При температуре $T_{пр}$ обе модификации находятся в равновесии ($F_M=F_N$).

Следует отметить, что при подобном превращении внутренняя энергия меняется скачкообразно от U_1 до U_2. Разность $\Delta U=U_2-U_1$ представляет собой скрытую теплоту полиморфного превращения и определяется из уравнения

$$\Delta U = T_{пр}(S_N - S_M)_{T_{пр}} = T_{пр}\Delta S.$$

Поскольку в точке перехода $T_{пр}$ наклон кривой F_N круче, чем у кривой F_M, имеем

$$-\frac{dF_N}{dT} > -\frac{dF_M}{dT} \text{ или } S_N > S_M,$$

т. е. при повышении температуры ΔS и, следовательно, ΔU имеют положительные значения. Это означает, что высокотемпературная форма N всегда обладает большей внутренней энергией, чем низкотемпературная форма M. Поэтому подобный переход, происходящий при повышении температуры, сопровождается поглощением, а при понижении температуры — соответственно выделением теплоты.

Как следует из сказанного, причина полиморфизма заключается в стремлении кристаллического вещества «приспособить» свою структуру к изменившимся внешним условиям (температуре, давлению) таким образом, чтобы она обладала наименьшей энергией Гельмгольца, т. е. была наиболее стабильной. Со структурной точки зрения причиной полиморфизма является ограниченность для каждой данной структуры возможных тепловых колебаний, поэтому каждое вещество стремится приобрести такую структуру, которая при данных условиях обладала бы максимальной способностью к аккумуляции тепловой энергии. Если в каждой из возможных структур данного вещества допустимы все виды тепловых колебаний, то оно не будет обладать полиморфизмом, поскольку в одной из структур с минимальной свободной энергией могут совершаться колебания с максимальной способностью к аккумуляции теплоты и эта структура будет стабильной при всех температурах вплоть до температуры плавления. Однако в зависимости от симметрии, координационного окружения атомов в структуре, типа химической связи и степени ее ионности или ковалентности (а при изменении структуры тип химической связи всегда в той или иной мере меняется) и других факторов различные структуры могут обладать различной способностью к аккумуляции теплоты, т. е. для каждой из структур разрешенными будут лишь определенные колебания. Поэтому если для данного соединения с определенной структурой существует другая структура, допускающая при определенной температуре тепловые колебания с более высокой энергией при меньшей деформации связей, то первоначальная структура будет стремиться в нее перейти, т. е. соединение будет обладать полиморфизмом.

С точки зрения описанных представлений для кристаллов с преимущественно ионным типом связи полиморфизм должен быть менее характерен, чем для кристаллов с преимущественно ковалентной связью. Ненаправленная и ненасыщаемая ионная связь, при которой каждый ион стремится окружить себя максимально возможным числом ионов другого знака, позволяет равномерно для всех связей аккумулировать значительное количество тепловой энергии, в то время как «жесткие» направленные ковалентные связи ограничивают возможность распространения тепловых колебаний, передавая их преимущественно вдоль связей. Поэтому, например, такие оксиды, как CaO или MgO, не имеют полиморфных форм, а SiO_2 со значительной степенью ковалентности связи обладает ярко выраженным полиморфизмом. С этой же точки зрения объясняется и то, что высокотемпературные полиморфные формы часто (хотя и не всегда) имеют более высокую симметрию. Такие высокосимметричные структуры обладают хорошей способностью к максимальной аккумуляции тепловой энергии, поскольку тепловые колебания в них распределяются равномерно между всеми связями и характеризуются большей частотой и энергоемкостью по сравнению с менее симметричными структурами, где основные напряжения испытывают лишь отдельные связи.

Следует отметить и еще один фактор, определяющий перестройку структуры при одном из типов полиморфных превращений, связанных с изменением координационного числа атомов. При изменении температуры происходит существенное изменение поляризационных свойств атомов, что может привести к изменению координационного числа и, следовательно, к перестройке структуры. Кроме того, при нагревании усиление тепловых колебаний атомов около положения равновесия (их значение при комнатной температуре составляет $\sim 5...10\%$ от величины периода решетки и значительно увеличивается при повышении температуры) приводит к увеличению того объема, в котором колеблется атом, что условно можно рассматривать как увеличение размера самого атома. Поскольку разные атомы колеблются с разной интенсивностью, это приводит к изменению соотношения их размеров, что вызывает изменение координационного числа, определяемого соотношением размеров атомов, т. е. перестройку структуры. У высокотемпературных модификаций с большей внутренней энергией, как правило, координационные числа меньше, а межатомные расстояния больше, что соответствует их меньшей плотности по сравнению с низкотемпературными модификациями.

2.4.2. Фазовые переходы первого и второго рода

Полиморфные превращения, так же как и изменения агрегатного состояния веществ (плавление, кристаллизация, испарение и т. д.), представляют собой фазовые переходы, поскольку каждая полиморфная модификация является самостоятельной фазой со своей, только ей присущей структурой. По характеру изменения термодинамических свойств в точке полиморфного превращения эти превращения разделяют на фазовые переходы первого и второго рода.

Фазовые переходы, характеризующиеся в точке превращения непрерывным изменением энергии Гиббса G и резким скачкообразным изменением ее первых производных по параметрам состояния, называются фазовыми превращениями первого рода.

В точке перехода две полиморфные формы находятся в равновесии и, следовательно, значения их энергий Гиббса равны (рис. 9, *а*). Поскольку

$$\left[\frac{\partial (G/T)}{\partial (1/T)}\right]_p = H, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V,$$

при фазовых переходах первого рода в точке перехода наблюдается скачкообразное изменение (т. е. разрыв функциональной зави-

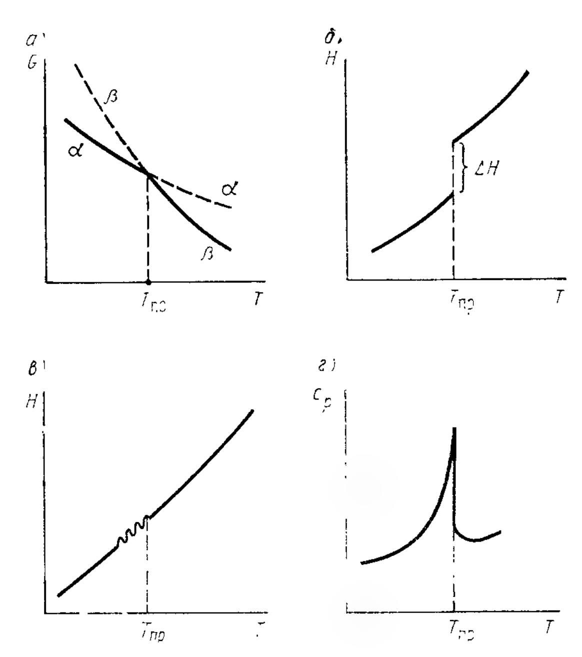


Рис. 9. Изменение энергии Гиббса G, энтальпии H и теплоемкости c_p в зависимости от температуры при фазовых переходах первого (*а*, *б*) и второго (*а*, *в*, *г*) рода ($T_{пр}$ — температура фазового превращения)

симости) энтальпии (рис. 9, *б*), энтропии, объема, а также плотности и т. д. Таким образом, условия фазовых переходов первого рода в точке превращения можно представить в виде: $\Delta G=0$, $\Delta H \neq 0$, $\Delta S \neq 0$, $\Delta V \neq 0$. Скачкообразное изменение энтальпии, энтропии и объема при фазовых переходах первого рода является следствием резкой перестройки структуры, причем одновременно скачкообразно меняются и свойства. Такие переходы сопровождаются поглощением или выделением теплоты.

Большинство полиморфных превращений принадлежит к фазовым превращениям первого рода, в частности, к ним относят полиморфные превращения, связанные с изменением типа химической

связи или координационного числа атомов. Такие превращения, сопровождающиеся изменением объема и поглощением или выделением теплоты (скрытая теплота фазового превращения), как и процессы изменения агрегатного состояния, подчиняются уравнению Клаузиуса — Клапейрона:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{Q}{T\Delta V},$$

где Q — теплота полиморфного превращения; ΔV — изменение удельного объема при полиморфном превращении; T — равновесная температура превращения.

Фазовые переходы, характеризующиеся в точке превращения непрерывным изменением энергии Гиббса и ее первых производных по параметрам состояния — энтальпии (рис. 9, *в*), энтропии, объема, но резким скачкообразным изменением ее вторых производных, называются фазовыми переходами второго рода.

Поскольку

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_p = -\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{c_p}{T}; \quad \left(\frac{\partial^2 G}{\partial p^2}\right)_T = \frac{\partial V}{\partial p} = -\beta V;$$

$$\frac{\partial}{\partial T}\left[\frac{\partial (G/T)}{\partial (1/T)}\right]_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = c_p$$

(β — коэффициент изотермического сжатия, c_p — теплоемкость), при фазовых переходах второго рода в точке превращения наблюдается скачкообразное изменение теплоемкости, сжимаемости, а также коэффициента термического расширения. Из-за наблюдаемой при этом характерной формы кривой изменения некоторых свойств от температуры (рис. 9, *г*), напоминающей греческую букву ламбда λ, такие переходы называют л а м б д а - п е р е х о д а м и. Условиями фазовых переходов второго рода в точке превращения являются: $\Delta G=0$, $\Delta H=0$, $\Delta S=0$, $\Delta V=0$.

Подобные превращения происходят в определенном интервале температур и не связаны с резкой перестройкой структуры, которая изменяется постепенно и непрерывно вплоть до температуры превращения, после чего переход прекращается. Следствием постепенной перестройки структуры является и непрерывное, а не скачкообразное изменение свойств.

Фазовые переходы второго рода могут происходить по разным механизмам, например за счет незначительного смещения атомов в решетке, изменения степени упорядоченности атомов в кристаллической фазе (переходы типа порядок — беспорядок), за счет перехода вещества из ферромагнитного состояния в парамагнитное, за счет перехода металлов из обычного состояния в сверхпроводящее и т. д.

По некоторым данным, к фазовым переходам второго рода, например, относится переход кубической модификации титаната бария $BaTiO_3$ в тетрагональную модификацию, при котором реализуется механизм понижения симметрии за счет небольшого смеще-

ния атомов. При температуре ниже 120°C в кубической решетке $BaTiO_3$ начинаются постепенные изменения, связанные со смещением атомов титана и кислорода относительно атомов бария в направлении одного из ребер куба. Это смещение невелико: даже при комнатной температуре максимальное смещение атомов от их кубического положения не превышает 0,03 параметра решетки, но в конечном итоге оно приводит к понижению симметрии решетки и переходе кубической формы $BaTiO_3$ в тетрагональную. К аналогичным типам фазовых превращений второго рода за счет небольшого смещения атомов относится переход $\alpha'_H \rightarrow \alpha'_L$-форм $2CaO \cdot SiO_2$, переход β-кварца в α-кварц. При переходе высокотемпературного β-кварца в низкотемпературный α-кварц происходит весьма небольшое смещение атомов кремния, изменяющее тем не менее в определенной степени симметрию решетки.

Другой механизм фазовых превращений второго рода действует при переходах типа порядок — беспорядок или беспорядок — порядок. Например, в сплаве Cu и Zn при высоких температурах атомы Cu и Zn с совершенно одинаковой вероятностью располагаются по узлам разупорядоченной объемно центрированной кубической решетки высокой симметрии (пространственная группа симметрии $Im3m$). При понижении температуры происходит изменение в расположении атомов: атомы Cu стремятся занять места преимущественно в вершинах, а атомы Zn — в центре элементарной ячейки, т. е. стремятся каждый расположиться по своей подрешетке. С дальнейшим понижением температуры эта тенденция к упорядочению все более возрастает, приближаясь к полной упорядоченности, а трансляционная симметрия решетки понижается (пространственная группа $Pm3m$). Следует отметить, что очень часто (хотя и не всегда) низким температурам соответствуют менее симметричные упорядоченные полиморфные формы, а высоким температурам — более симметричные разупорядоченные.

Такой же механизм действует, например, при превращениях феррита магния $MgFe_2O_4$. При высоких температурах (выше 1700 K) распределение катионов Mg^{2+} и Fe^{3+} между тетраэдрическими и октаэдрическими позициями плотноупакованной кислородной подрешетки близко к беспорядочному. При понижении температуры катионы Mg^{2+} обмениваются местами с катионами Fe^{3+} и стремятся занять октаэдрические позиции, в результате чего возникает более упорядоченная структура обращенной шпинели $Fe^{3+}[Mg^{2+}Fe^{3+}]O_4$, хотя полностью обращенная шпинель, как правило, не образуется.

Некоторые фазовые переходы второго рода, связанные со скачкообразным изменением ряда свойств, могут вообще не сопровождаться изменением кристаллической структуры. Примером таких превращений является потеря магнитных свойств железом при переходе α-формы в β-форму (при ~768°C), структура которых (объемно центрированная кубическая решетка), совершенно одинакова. Точно так же за счет изменения ориентировки магнитных моментов атомов антиферромагнитный низкотемпературный MnO переходит при 117 K в парамагнитный. Около этой точки (точки Нееля) магнитная восприимчивость максимальна, а затем падает, описывая λ-кривую.

При фазовых превращениях второго рода отсутствует скрытая теплота превращения, хотя иногда она наблюдается (в этом случае характер таких переходов приближается к фазовым превращениям первого рода).

2.4.3. Структурная классификация типов полиморфизма

Условия образования и стабильного существования различных полиморфных форм описываются законами термодинамики равновесных фазовых переходов. Однако термодинамически трудно объяснить многие явления, наблюдаемые при полиморфных превращениях, например их разную скорость, существование полиморфных разновидностей в метастабильном состоянии и т. д. Эти явления объясняются особенностями механизма чисто структурных изменений, связанных с наличием определенного энергетического барьера (энергии активизации), который необходимо преодолеть для реализации полиморфного перехода.

Полиморфные формы могут отличаться между собой различными характером связи, структурой, симметрией, координационными числами, степенью упорядоченности структурных элементов, объемом элементарной ячейки, ретикулярной плотностью идентичных атомных плоскостей и т. д. К полиморфным превращениям, кроме того, относят также некоторые превращения, не связанные с изменениями в структуре. Попытки классификации полиморфизма в зависимости от характера и особенностей, происходящих при этом превращении, предпринимались неоднократно, поэтому существуют различные схемы подобной классификации. Все они в определенной степени условны, поскольку в реальных кристаллах полиморфизм может быть связан со структурными изменениями разного, а не какого-либо одного характера.

Бюргер предложил следующую схему структурной классификации полиморфизма (табл. 6).

Полиморфные превращения, связанные с изменением в первичной координационной сфере. При подобных полиморфных превращениях полностью изменяется расположение ближайших к данному атому соседних атомов и образуется новый тип решетки. Деформационные превращения при переходе от низкотемпературной формы в высокотемпературную обусловлены растяжением связей и приводят к понижению координационного числа и образованию более рыхлой структуры. Для превращений такого рода требуется сравнительно небольшая энергия активации, и они происходят достаточно быстро. Деформационные превращения этого типа характерны для некоторых металлов, изменяющих свою решетку от гранецентрированной кубической (координационное число 12) на объ-

Таблица 6. **Структурная классификация полиморфизма**

Тип полиморфного превращения	Скорость полиморфного превращения
1. Превращения, связанные с изменениями в первичной координационной сфере:	
а) деформационные превращения (с растяжением)	Высокая
б) реконструктивные превращения (с перестройкой)	Низкая
2. Превращения, связанные с изменениями во вторичной координационной сфере:	
а) превращения со смещением	Высокая
б) реконструктивные превращения (с перестройкой)	Низкая
3. Превращения, связанные с разупорядочением структуры:	
а) ориентационные превращения	Высокая
б) позиционные превращения	Низкая
4. Превращения, связанные с изменением типа химической связи	»

емно центрированную кубическую (координационное число 8). Реконструктивные превращения этого типа происходят с более глубокой перестройкой структуры, сопровождающейся разрушением одной структуры и образованием новой, и идут гораздо медленнее деформационных превращений. Примером такого превращения является переход одной из модификаций $CaCO_3$ аргонита (координационное число катионов 9, ромбическая сингония, пространственная группа симметрии *Pnma*) в кальцит (координационное число 6, тригональная сингония, пространственная группа симметрии $\bar{R}3c$). К реконструктивным превращениям, связанным с изменениями в первичной координационной сфере, относится также переход β-формы $2CaO \cdot SiO_2$ в γ-форму. При его протекании разрушаются все первичные координационные связи, происходит вращение тетраэдрических групп $[SiO_4]^{4-}$ и значительный сдвиг атомов кальция, что сопровождается большим изменением объема (~ на 13%).

Полиморфные превращения, связанные с изменением во вторичной координационной сфере. При этих превращениях изменяется число дальних соседних атомов, а число окружающих данный атом ближайших соседних не изменяется. Подобные превращения со смещением во вторичной координационной сфере происходят без нарушения связей и протекают быстро вследствие небольшого энергетического барьера. Пример таких превращений — обратимый переход β-кварца в α-кварц. При переходе β→α-кварц происходит небольшое смещение атомов кремния, нарушающее симметрию, причем шестерные оси высокотемпературного кварца превращаются в тройные у низкотемпературного. Другим примером являются

полиморфные превращения $3CaO \cdot SiO_2$, образующего 6 полиморфных разновидностей, имеющих решетки, близкие к тригональным. Структуры этих форм настолько сходны, что небольшого смещения атомов достаточно для превращения одной формы в другую без разрушения связей в первичной координационной сфере. При более сложных и медленных реконструктивных превращениях этого типа новый координационный полиэдр возникает с разрывом старых связей и часто с изменением типа плотнейшей упаковки. Пример подобных превращений — превращение модификаций ZnS сфалерита (плотнейшая кубическая упаковка) и вюртцита (плотнейшая гексагональная упаковка), превращение трех модификаций TiO_2 рутила (гексагональная упаковка), брукита (четырехслойная топазовая упаковка) и анатаза (кубическая упаковка), превращения в ряду кварц — тридимит — кристобалит.

Превращения, связанные с разупорядочением (изменением степени упорядоченности) структуры. Эти превращения могут быть разделены на быстро протекающие ориентационные и медленно протекающие позиционные превращения. При первых превращениях разупорядочение является следствием изменения ориентации (например, путем вращения) отдельных атомных групп. Подобные превращения происходят в шпинелях, содержащих катионы переходных металлов (например, Mn^{3+}, Cu^{2+}) с асимметричным анионным окружением, переход материала из ферромагнитного в парамагнитное состояние за счет ориентации атомных магнитных моментов и т. д. К ориентационным превращениям типа **порядок — беспорядок** можно отнести переход между высокотемпературной α'_H-формой $2CaO \cdot SiO_2$ и низкотемпературной α'_L-формой этого соединения, структуры которых настолько близки, что достаточно очень небольшого смещения атомов в структуре, чтобы вызвать указанное превращение. При позиционном изменении степени упорядоченности происходит перераспределение атомов между узлами кристаллической решетки, что связано с диффузией атомов. Подобного рода медленные превращения приводят к образованию так называемых сверхструктур, обусловливающих появление дополнительных дифракционных отражений на рентгенограммах веществ. Для шпинелей, например, имеющих два типа катионных узлов (октаэдрические и тетраэдрические позиции в плотноупакованной кислородной решетке), подобные переходы особенно характерны и происходят за счет перераспределения катионов по этим позициям. Такого же рода переходы наблюдаются в оливинах, пироксенах, полевых шпатах. Например, в калиевом полевом шпате $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$, образующим три полиморфные модификации: две моноклинные — санидин и адуляр, объединяемые часто под общим названием ортоклаз, и одну триклинную — микроклин, обнаружено значительное различие в степени упорядоченности атомов Si и Al по тетраэдрическим позициям структуры. В высокотемпературном ортоклазе имеется лишь частичная упорядоченность, а при понижении температуры за счет перераспределения атомов достигается

полная или почти полная упорядоченность с образованием низкотемпературного микроклина.

Превращения, связанные с изменением типа химической связи. Подобного рода превращения, идущие, как правило, медленно, связаны со значительным изменением доли того или иного типа химической связи, что обусловлено не только глубокими кристаллографическими перестройками, но и существенным изменением состояния электронов. Примером таких превращений является переход типа алмаз (чисто ковалентная связь) — графит (значительная доля металлической связи).

2.4.4. Энантиотропные и монотропные полиморфные превращения

Независимо от характера структурных изменений, происходящих при полиморфных превращениях, различают две их разновидности: энантиотропные (обратимые) и монотропные (необратимые) превращения.

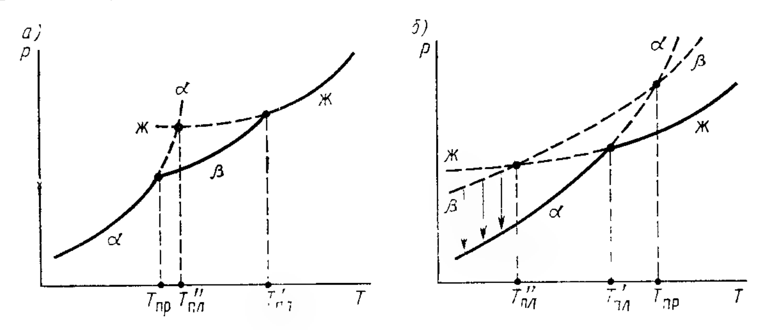


Рис. 10. Диаграмма $p - T$ для энантиотропного (*а*) и монотропного (*б*) превращений α- и β-модификаций (ж — жидкая фаза)

На рис. 10 изображены кривые зависимости упругости пара p от температуры T для веществ, существующих в двух полиморфных формах: α и β. Сплошные кривые соответствуют стабильному, а пунктирные — метастабильному состоянию фаз. Следует обратить внимание, что упругость пара над метастабильными в данной температурной области формами всегда выше, чем над стабильными. Точки пересечения кривых соответствуют температурам взаимного равновесного (пересечения сплошных кривых) или неравновесного (пересечения пунктирных кривых) превращения фаз ($T_{пр}$) или их температурам плавления ($T'_{пл}$ и $T''_{пл}$).

Энантиотропные превращения могут протекать обратимо в любом направлении. Например, если модификация α (рис. 10, *а*) при нагревании переходит при температуре $T_{пр}$ в модификацию β, а последняя при температуре $T'_{пл}$ — в жидкость (т. е. плавится), то при

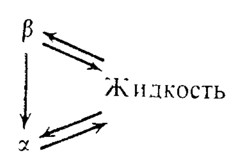
охлаждении процесс будет идти в обратной последовательности. Схематически это можно изобразить следующим образом:

$$\alpha \rightleftarrows \beta \rightleftarrows \text{Жидкость}$$

т. е. переход α→β энантиотропен. Примерами энантиотропных полиморфных превращений являются превращения между полиморфными формами SiO_2:

$$\beta\text{-Кварц} \rightleftarrows \alpha\text{-Кварц} \rightleftarrows \alpha\text{-Тридимит} \rightleftarrows \alpha\text{-Кристобалит}$$

При монотропных полиморфных превращениях переход одной модификации в другую необратим, т. е. может идти только в одном направлении. Например (рис. 10, *б*), стабильную α-форму можно расплавить при температуре $T'_{пл}$, при медленном охлаждении расплава она при той же температуре вновь будет кристаллизоваться из расплава, однако, если последний охлаждать достаточно быстро, из расплава при температуре $T''_{пл}$ будет выделяться метастабильная β-форма, которая затем уже перейдет в стабильную α-форму. Непосредственный же переход α- в β-форму без плавления материала невозможен. Схематически это можно изобразить следующим образом:



т. е. переход β→α в равновесных условиях монотропен.

Энантиотропные превращения одной модификации вещества в другую имеют место, если обе модификации (α и β на рис. 10, *а*) имеют при данном давлении температурные области стабильного существования, а температура их взаимного превращения $T_{пр}$ лежит ниже температур плавления $T'_{пл}$ и $T''_{пл}$ каждой из модификаций. Монотропные превращения происходят, если одна из модификаций (β на рис. 10, *б*) не имеет при данном давлении области стабильного существования, а является во всем рассматриваемом диапазоне температур и давлений метастабильной (отсюда и невозможность самопроизвольного перехода стабильной, обладающей меньшей энергией Гиббса, формы в метастабильную с большей энергией Гиббса). При этом температура $T_{пр}$ метастабильного перехода одной модификации в другую лежит выше температур плавления каждой из них (равновесной температуры плавления $T'_{пл}$ и неравновесной температуры плавления $T''_{пл}$), т. е. плавление должно наступить раньше, чем переход модификаций друг в друга.

Примерами монотропных превращений являются переходы (при обычном давлении): γ-Al_2O_3 (технический глинозем)→α-Al_2O_3 (корунд); $CaCO_3$ (арагонит)→$CaCO_3$ (кальцит); TiO_2 (брукит)→TiO_2 (рутил) и т. д. Следует отметить, что монотропные превра-

щения метастабильных полиморфных форм в стабильные не имеют определенной температуры превращения, а могут в зависимости от скорости изменения температуры протекать при различных температурах во всей температурной области существования стабильной формы. При изменении давления превращение из монотропного может перейти в энантиотропное. Например, монотропное при обычном давлении превращение арагонита в кальцит становится энантиотропным при высоком внешнем давлении CO_2, при котором у арагонита появляется область стабильного существования.

2.4.5. Факторы, влияющие на скорость и последовательность полиморфных превращений. Правило Оствальда. Фиксация полиморфных форм в метастабильном состоянии

Скорость и последовательность полиморфных превращений имеют большое практическое значение при производстве различных материалов, содержащих силикатные и тугоплавкие неметаллические соединения, поскольку часто определяют скорость технологических процессов и свойства получаемых продуктов.

Скорость полиморфных превращений у разных соединений различна и колеблется от очень высокой до очень низкой. Полиморфные превращения являются фазовыми переходами, поэтому для превращения одной модификации в другую необходимо, чтобы в первой возникли зародыши новой фазы, а это связано с затратой энергии. Другими словами, для осуществления полиморфного превращения необходима определенная энергия активации, величина которой определяется характером и степенью перестройки структуры. При небольшой энергии активации, обусловленной незначительной перестройкой структуры, скорость полиморфного превращения обычно велика. В противном случае полиморфные превращения идут медленно и модификация, термодинамически неустойчивая при данных условиях, может сохраняться (стабилизироваться) в метастабильном состоянии. Поэтому метастабильные состояния характерны преимущественно для медленных превращений с большими энергетическими барьерами.

Влияние процесса зародышеобразования на полиморфные превращения можно проиллюстрировать таким экспериментально установленным фактом. Превращение неустойчивой при обычной температуре β-формы ортосиликата кальция в стабильную γ-форму в препаратах, не содержащих примесей, как правило, не происходит, если исходные зерна β-формы оказываются меньше некоторого критического размера (примерно менее 5 мкм). Если же, например, в результате термической обработки при достаточно высокой температуре произошла рекристаллизация материала и размер кристаллов $\beta\text{-}2CaO \cdot SiO_2$ оказался гораздо больше критического размера, то превращение $\beta \rightarrow \gamma\text{-}2CaO \cdot SiO_2$ происходит. Это объясняется тем, что для указанного превращения каждое зерно

β-формы должно содержать хотя бы один зародыш γ-фазы, который будет вызывать превращения только в этом зерне. Если кристаллы β-формы достаточно велики, то при данном количестве зародышей вероятность того, что каждый из этих кристаллов будет содержать хотя бы один зародыш γ-фазы, весьма велика, если же они малы, то при тех же условиях эта вероятность будет гораздо меньше и многие мелкие кристаллы β-формы могут не содержать зародышей γ-фазы и не будут переходить в нее.

Следует отметить также, что большую роль при полиморфных превращениях играет наличие дефектов в кристаллической решетке. По некоторым данным, дефектность решетки исходной модификации является необходимым условием для ее превращения в другую форму. Дефекты типа вакансий, внедренные в решетку атомы облегчают образование зародышей новой фазы, а дефекты типа дислокаций обеспечивают их рост.

Среди внешних факторов, влияющих на скорость и последовательность полиморфных превращений, следует отметить температуру, давление, влияние различных нетепловых форм энергии, влияние примесей.

Влияние температуры. В точке равновесного полиморфного превращения двух модификаций они находятся в равновесии и, следовательно, скорость превращения равна нулю, т. е. полиморфное превращение в ту или иную сторону будет происходить только при температурах выше или ниже температуры равновесного перехода. Отсюда следует, что практически температура полиморфного перехода не может быть строго одинаковой при нагревании и охлаждении: в первом случае она должна быть несколько выше, а во втором — несколько ниже равновесной температуры превращения.

Полиморфные превращения относятся к твердофазовым процессам, контролируемым процессом диффузии. При повышении температуры подвижность атомов в структуре возрастает и, следовательно, скорость полиморфного превращения увеличивается. При охлаждении, наоборот, она уменьшается. При температурах значительно ниже температуры превращения скорость полиморфного перехода может стать настолько малой, что более высокотемпературную форму за счет резкого охлаждения (закалки) можно зафиксировать (стабилизировать) в области стабильного существования низкотемпературной формы в метастабильном состоянии (так называемая термическая стабилизация). Вероятность фиксации полиморфной формы в метастабильном состоянии зависит не только от скорости охлаждения (вероятность, естественно, возрастает с увеличением скорости охлаждения), но и от характера и механизма структурных превращений при полиморфном переходе. Реконструктивные превращения, процессы позиционного упорядочения и превращения, связанные с изменением типа химической связи, происходящие с малой скоростью, обычно сравнительно легко предотвращаются закалкой, в то же время быстротекущие поли-

морфные превращения, например ориентационное упорядочение, предотвратить закалкой более сложно, а иногда практически невозможно.

При умеренных температурах последовательность полиморфных превращений часто отклоняется от равновесной. Это проявляется в том, что образование стабильной при данных условиях формы с минимальной энергией Гиббса происходит не сразу, а через промежуточные состояния с более высокой энергией. Это явление называется правилом ступенчатых переходов Оствальда, согласно которому образование вещества, существующего в нескольких полиморфных модификациях, протекает ступенчато таким образом, что сначала стремится образоваться неустойчивая (или менее устойчивая) форма с большей энергией Гиббса, которая затем при соответствующих условиях превращается в стабильную форму с минимальной энергией Гиббса. Подобная последовательность объясняется чисто кинетическими факторами, а именно тем, что вероятность возникновения той или иной фазы определяется не энергией Гиббса, а энергетическим барьером, который, как уже отмечалось, необходимо преодолеть для образования зародышей новой фазы, что, в свою очередь, будет зависеть от глубины перестройки структуры при полиморфном переходе. Например, при охлаждении ортосиликата кальция $2CaO \cdot SiO_2$, имеющего четыре основные полиморфные модификации — α, α', β и γ, в равновесных условиях реализуется следующая последовательность переходов: $\alpha \to \alpha' \to \gamma$, поскольку β-форма является метастабильной формой, не имеющей при нормальном давлении температурной области стабильного существования. Однако при умеренной скорости охлаждения в чистых препаратах последовательность переходов отклоняется от равновесной: $\alpha \to \alpha' \to \beta \to \gamma$, т. е. из α'-формы сначала образуется не стабильная γ-форма с минимальной энергией Гиббса, а метастабильная β-форма с большей энергией Гиббса. Причина этого заключается в большом сходстве структур β- и α'-форм и существенном их отличии от структуры γ-формы (переход $\alpha' \to \beta$ относится к превращениям со смещением, а $\alpha' \to \gamma$ — к реконструктивным), т. е. по сравнению с γ-формой энергетический барьер для образования в α'-форме зародышей β-формы оказывается значительно меньшим и последняя возникает в качестве первичной фазы.

Влияние давления. С термодинамической точки зрения влияние давления на полиморфные превращения регулируется уравнением Клаузиуса — Клапейрона:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{Q}{T\Delta V} .$$

Если при полиморфном превращении, например, низкотемпературной модификации A_1 с удельным объемом V_1 в высокотемпературную модификацию A_2 с удельным объемом V_2 теплота фазового перехода Q положительна (теплота поглощается), то знак величины dp/dT будет зависеть от знака $\Delta V = V_2 - V_1$. При $\Delta V > 0$ (высокотемпературная форма имеет больший удельный объем) величина $dp/dT > 0$, т. е. увеличение давления будет смещать температуру полиморфного превращения в сторону повышения, при $\Delta V < 0$ (высокотемпературная форма имеет меньший удельный объем) величина $dp/dT < 0$, т. е. увеличение давления будет облегчать полиморфный переход, приводя к снижению температуры полиморфного превращения.

Изменение давления влияет и на кинетику полиморфных превращений и на образование метастабильных форм. Существует понятие активационного объема, представляющего собой разность между молярным объемом вещества в активированном состоянии во время протекания полиморфного превращения и его исходным объемом. Величина этого активационного объема, как правило, положительна, так как полиморфные превращения, происходящие с разрывом связей, не могут протекать без некоторого начального расширения решетки. Поэтому с кинетической точки зрения увеличение давления, препятствующего расширению решетки, должно уменьшать скорость полиморфного превращения и способствовать образованию метастабильных форм. По той же причине, если две полиморфные формы существенно отличаются по плотности, то переход более плотной модификации в менее плотную будет сопровождаться значительным увеличением удельного объема и увеличение давления будет препятствовать подобному переходу. Например, монотропный переход метастабильной β-формы $2CaO \cdot SiO_2$ (плотность $3{,}28 \cdot 10^3$ кг/м^3) в стабильную γ-форму (плотность $2{,}97 \cdot 10^3$ кг/м^3) сопровождается увеличением удельного объема на $\sim 13\%$. За счет приложения давления к кристаллу β-формы, препятствующего его расширению, можно предотвратить переход $\beta \to \gamma$ и зафиксировать метастабильную β-модификацию. Это явление, по некоторым данным, реализуется при так называемой физической стабилизации β-формы, сущность которой сводится к следующему. Если в образцах на основе $2CaO \cdot SiO_2$ при обжиге возникает расплав, то при достаточно быстром охлаждении он может образовать стекловидную оболочку вокруг кристаллов β-формы. При достаточной прочности этой оболочки она препятствует расширению, сопровождающему превращение β-формы в γ-форму, что приводит к стабилизации метастабильной β-модификации.

Влияние нетепловых форм энергии. Полиморфные превращения некоторых веществ могут ускоряться или вызываться различными нетепловыми формами энергии под воздействием, например, частиц высокой энергии (нейтронов), γ-излучения, механических усилий (измельчение, трение, взрыв, ударные волны) и т. д. (перестройка структуры под влиянием этих воздействий может привести даже к аморфизации вещества).

Облучение обычно приводит к полиморфным превращениям со смещением (см. классификацию Бюргера) и превращением типа порядок — беспорядок, реконструктивные же превращения с обра-

зованием новой решетки под действием облучения, как правило, не наблюдаются. Например, нейтронное облучение способствует превращению тетрагональных модификаций ZrO_2 и $BaTiO_3$, стабильных при обычных условиях, в кубические (превращения со смещением), а облучение брукита TiO_2 — переходу его в аморфное состояние.

Механические воздействия наряду с превращением со смещением могут вызывать и реконструктивные превращения. Под воздействием длительного механического измельчения могут, например, реализоваться такие превращения, как α-кварц→коэсит, кальцит→арагонит ($CaCO_3$), анатаз→брукит→рутил (TiO_2). Ударами или одноосным сжатием можно вызвать превращение β-формы $2CaO \cdot SiO_2$ в γ-форму. Это происходит за счет деформаций сдвига в решетке β-формы, вызывающих появление зародышей γ-фазы. Например, в таблетках β-$2CaO \cdot SiO_2$ толщиной 2 мм под воздействием ударов копра наблюдается образование до 30% γ-$2CaO \cdot SiO_2$, причем чем мельче зерна β-$2CaO \cdot SiO_2$, тем больше степень превращения, поскольку маленькие зерна деформируются в большей степени. Важная роль именно сдвиговых деформаций в этом процессе подтверждается, в частности, тем, что всестороннее гидростатическое сжатие β-формы (даже при давлении до 900 МПа) не вызывает указанного превращения, поскольку β-форма плотнее γ-формы. Интересно отметить, что существуют данные и противоположного характера о возможности перехода стабильной менее плотной γ-формы $2CaO \cdot SiO_2$ в метастабильную более плотную β-форму при длительном помоле материала в вибромельнице.

Следует отметить, что превращения, вызываемые перечисленными факторами, во всех случаях являются неравновесными. Они обусловлены образованием дефектов в кристаллической решетке, явлениями позиционного разупорядочения и т. д. Облучение, в частности, может быть причиной образования точечных дефектов, которые, вызывая искажение решетки, приводят к небольшим сдвигам атомов, соответствующим превращениям со смещением. При механических воздействиях также образуется большое число дефектов, в частности дислокаций. Эти дефекты особенно возле границ зерен облегчают образование зародышей новой фазы, способствуя полиморфному превращению.

Влияние примесных веществ. Кристаллохимическая стабилизация неустойчивых полиморфных форм. Примесные вещества, входящие в решетку кристаллов в виде твердого раствора, могут оказывать весьма существенное влияние на скорость и характер полиморфных превращений, причем это влияние в зависимости от природы матричного кристалла и примеси, концентрации последней и других факторов может быть в принципе различным.

Примесные вещества могут тормозить полиморфное превращение и способствовать фиксации (стабилизации) полиморфных модификаций в метастабильном состоянии. Это явление называется *кристаллохимической стабилизацией*, под которой

понимается фиксация при нормальной температуре неустойчивых в обычных условиях полиморфных форм вещества за счет внедрения в его структуру примесных атомов с образованием твердых растворов. Кристаллохимическую стабилизацию часто используют на практике для предотвращения полиморфного превращения, если оно по тем или иным причинам нежелательно.

В керамике, например, это имеет место при производстве изделий на основе ZrO_2, имеющего несколько полиморфных форм. При охлаждении переход тетрагонального ZrO_2 (плотность $6{,}10 \times 10^3$ кг/м³) в моноклинный (плотность $5{,}7 \cdot 10^3$ кг/м³) сопровождается увеличением объема более чем на 7%, что может сопровождаться деформацией или даже разрушением изделий из ZrO_2. При образовании высокотемпературной кубической формы ZrO_2 в виде твердых растворов замещения со структурно близкими оксидами (CaO, MgO, SrO, V_2O_3, CeO_2, Y_2O_3, ThO_2) эта форма стабилизируется при обычной температуре и таким образом нежелательный переход тетрагональной формы в моноклинную предотвращается. Этим приемом пользуются при изготовлении изделий из ZrO_2, вводя в его состав 10...15% (мол.) указанных оксидов, что обеспечивает устойчивую стабилизацию кубического ZrO_2.

При производстве портландцемента один из его минералов — $2CaO \cdot SiO_2$ желательно зафиксировать при обычной температуре в α-, α′- или β-формах, неустойчивых в чистом виде при обычной температуре, и не допустить их перехода в стабильную γ-форму, так как в отличие от первых последняя не обладает гидравлической активностью (способностью взаимодействовать с водой и твердеть). Стабилизация указанных форм и особенно β-формы также достигается за счет образования ими твердых растворов со многими оксидами, например, щелочных, щелочно-земельных, многих переходных и редкоземельных металлов и других соединений.

Однако некоторые соединения, образуя твердые растворы с матричным веществом, могут не только не стабилизировать неустойчивую в данном температурном интервале форму, а наоборот, способствовать полиморфному превращению и даже оказывать дестабилизирующее действие на ранее стабилизированную форму. Например, если примеси MnO и NiO предотвращают переход метастабильной γ-формы Fe_2O_3 в гематит (α-форма), то Cr_2O_3 способствует этому переходу. Некоторые примеси, например TiO_2, P_2O_5, SiO_2, способствуют дестабилизации кубического ZrO_2. По некоторым данным, такие оксиды, как MgO, Al_2O_3, TiO_2 и др., не стабилизируют β-форму $2CaO \cdot SiO_2$, хотя и внедряются в его решетку с образованием твердого раствора, а FeO, Sb_2O_5 и некоторые другие даже способствуют переходу β→α-$2CaO \cdot SiO_2$. По-видимому, некоторые примеси в бездефектном кристалле способствуют образованию большого числа дефектов, что облегчает образование зародышей новой фазы и тем самым полиморфное превращение.

Стабилизирующее действие тех или иных примесных веществ на метастабильные модификации проявляется при их различном со-

держании в твердом растворе. Например, уже 0,25% (мас.) B_2O_3 устойчиво стабилизирует β-форму $2CaO \cdot SiO_2$, предотвращая ее переход в γ-форму, а для стабилизации β-формы оксидом бария его содержание в твердом растворе должно составлять >2,5% (мас.). Для некоторых веществ, существующих в нескольких полиморфных формах, обнаружена избирательность стабилизирующего действия отдельных примесных веществ. Например, одна и та же примесь не стабилизирует, как правило, всех полиморфных форм $3CaO \cdot SiO_2$ (лишь ZnO может стабилизировать за счет замещения типа $Ca^{2+} \rightarrow Zn^{2+}$ все модификации $3CaO \cdot SiO_2$), а избирательно стабилизирует лишь некоторые из них. Однако для некоторых других веществ доказана универсальность действия многих стабилизирующих добавок на все полиморфные модификации. Так, например, ортосиликаты Nd, La, Y, Ba и $Ca_3(PO_4)_2$ в зависимости от их содержания в твердом растворе могут стабилизировать все метастабильные при обычной температуре формы $2CaO \cdot SiO_2$ — α, α′ и β, причем вещество, входящее в структуру $2CaO \cdot SiO_2$ в количествах, достаточных для стабилизации высокотемпературной α-формы, при меньшем содержании стабилизирует α′-, а в еще меньших β-$2CaO \cdot SiO_2$. Предполагается, что содержание примесного вещества, необходимого для стабилизации той или иной формы, определяется степенью перестройки структуры при ее переходе в другую форму. Чем больше отличаются по структуре полиморфные модификации и, следовательно, чем существеннее перестройка структуры при полиморфном переходе, тем легче его предотвратить и тем меньше стабилизатора для этого требуется. При сходных структурах полиморфные превращения осуществляются легче и, следовательно, тем больше стабилизатора требуется, чтобы затормозить полиморфный переход.

В настоящее время отсутствует достаточно общая теория, позволяющая объяснить условия и механизм кристаллохимической стабилизации. На основании обобщения экспериментальных данных делались попытки найти общий критерий для оценки способности веществ к стабилизирующему действию. В некоторых работах условия стабилизации связываются с характером тех изменений в структуре матричного вещества, которые вызывают внедряющиеся в нее катионы или анионы, с размером и зарядом ионов матричной структуры и внедряющихся в нее ионов, с различием в степени ионности-ковалентности образуемых ими связей, с положением атомов в периодической системе элементов Д. И. Менделеева и т. д. Для кристаллохимической стабилизации необходимо, чтобы данное вещество образовывало твердые растворы с матричным веществом, однако это условие является необходимым, но не всегда достаточным, поскольку, как уже указывалось, не все такие вещества могут играть роль стабилизаторов. По-видимому, большую роль играет различие в степени растворимости примесного вещества в различных полиморфных модификациях матричного вещества. Если, предположим, примесь обладает большей растворимостью в высокотемпературной форме, чем в низкотемпературной, то для реализации полиморфного превращения при охлаждении она должна по крайней мере частично выделиться из высокотемпературной формы, образуя отдельную фазу. Этот твердофазный процесс, особенно при низких температурах, протекает достаточно трудно, и при соответствующих условиях в интервалах температур, при которых примесь уже не в состоянии выделиться, создаются условия для стабилизации высокотемпературной формы в температурной области существования другой формы. В противном случае, например при равной растворимости в обоих формах, примесь уже не может препятствовать полиморфному превращению и не будет являться стабилизатором. Указанное объяснение механизма кристаллохимической стабилизации подтверждается известным фактом влияния примесей на температуру полиморфного превращения: при большей растворимости примеси в высокотемпературной форме температура полиморфного превращения может при охлаждении значительно снижаться по сравнению с равновесной температурой. Например, температура полиморфного превращения α→α′-$2CaO \cdot SiO_2$ снижается в присутствии 8% B_2O_3 на 151°C, 1,3% Na_2O на 110°C, 2,5% Cr_2O_3 на 61°C, 20% BaO на 200°C и т. д. по сравнению с температурой превращения в чистых препаратах.

2.4.6. Политипизм

Особым случаем полиморфизма является так называемый политипизм, заключающийся в том, что вещество может кристаллизоваться в нескольких модификациях, отличающихся типом упаковки атомов. Политипизм можно назвать условно полиморфизмом в одном направлении, поскольку политипные модификации имеют одинаковые параметры элементарной ячейки по двум кристаллографическим направлениям и разные (но кратные одной и той же общей величине) по третьему направлению, что объясняется различием в способе упаковки атомных слоев в этом направлении.

Политипизм характерен для некоторых плотноупакованных и слоистых структур. Классическим примером соединения, обладающего политипизмом, является карборунд α-SiC. Это соединение существует в виде более 50 политипных разновидностей, отличающихся различным типом гексагональной упаковки в направлении оси c, проявляющимся в том, что повторяющиеся слои чередуются в этом направлении через различное расстояние (различное число слоев). Элементарная ячейка α-SiC имеет параметры: $a = b = 0{,}3078$ нм и $c = 0{,}2518n$ нм, где n — число слоев в гексагональной ячейке политипа в направлении оси c, которое может изменяться от 2 до 500 и более. Самую большую элементарную ячейку имеет политип α-SiC, в котором повторение слоев наблюдается через 594 слоя, а наиболее известным является шестислойный политип.

Политипизм приближается к фазовым переходам второго рода. У политипных разновидностей ближайшие координационные сферы

чаще всего сохраняются. В настоящее время характерный для политипизма дальнодействующий кристаллографический порядок объясняется не какими-либо дальнодействующими силами, а присутствием в зародышах кристаллов спиральных ступенек — винтовых дислокаций (см. ч. I, разд. 2.5), обусловливающих рост кристаллов. По некоторым данным, на образование политипизма оказывают влияние температура и скорость кристаллизации, наличие примесей, механические воздействия на кристалл.

Полиморфизм некоторых глинистых минералов, а также некоторых других слоистых силикатов, например слюд, возникает часто как следствие различных способов укладки слоев в их структурах, что также может рассматриваться как один из случаев проявления политипизма.

2.5. ДЕФЕКТЫ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ

В решетке идеального кристалла атомы (ионы) располагаются в пространстве строго упорядоченно и закономерно, а электроны должны находиться на уровнях с минимальной энергией. В реальных кристаллах существуют различные искажения или нарушения этого идеального расположения частиц, которые обычно называют *дефектами кристаллической решетки*.

Природа дефектов может быть различной и простирается от микроуровня (электронного, атомного) до дефектов в микрообъемах вещества. В зависимости от размера той области неупорядоченности (области искажений решетки), которую занимают те или иные дефекты, их можно классифицировать по чисто геометрическому признаку — «размерности» дефекта («размерность» — число измерений, по которым дефект имеет макроскопическую протяженность). По этой классификации дефекты кристаллической решетки разделяют на *нульмерные* (*точечные*), *одно-*, *двух-* и *трехмерные*. Нульмерные дефекты в первом приближении занимают в кристалле область искажений, соизмеримую по всем направлениям с размером атома или электрона. Одномерные дефекты имеют протяженность, значительно превосходящую размер атомов в каком-либо одном направлении (в других направлениях они нульмерны), двухмерные — в двух и трехмерные — в трех направлениях.

Нуль- и одномерные дефекты относятся к микродефектам или дефектам тонкой структуры кристалла. Нульмерные дефекты можно разделить на электронные и атомные. К электронным дефектам принадлежат избыточные электроны, дырки и экситоны. К атомным нульмерным дефектам (рис. 11) относятся вакансии (незанятые узлы решетки), примесные атомы, замещающие собственные атомы вещества в их регулярном положении (в узлах решетки), и собственные или примесные атомы, находящиеся (дислоцированные) в иррегулярном положении в междоузлиях решетки (частицы, находящиеся в междоузлиях, иногда называют междоузельными или

интерстициальными). К одномерным атомным дефектам относятся краевые и винтовые дислокации.

Двух- и трехмерные дефекты принадлежат к макродефектам или дефектам грубой структуры. Примерами двухмерных дефектов являются так называемая мозаичная структура кристаллов, граница зерен, дефекты упаковки, трехмерных — поры, трещины в кристалле, включения в него другой фазы и другие нарушения целостности кристалла.

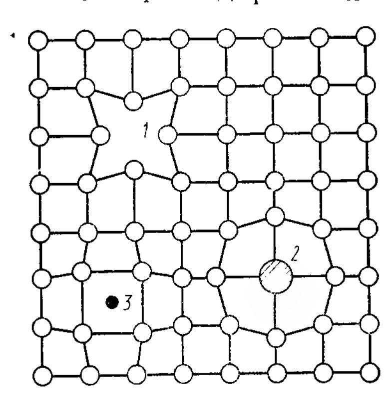


Рис. 11. Типы атомных нульмерных дефектов:

1 — вакансия; *2* — примесный атом в узле решетки; *3* — примесный атом в междоузлии

Большое значение, которое придается изучению дефектов кристаллической решетки в физике твердого тела, обусловлено их огромным влиянием на свойства кристаллических веществ. Кроме того, дефекты оказывают часто решающее влияние на такие процессы, как рост кристаллов, массоперенос (диффузии) в твердых телах, определяющий кинетику таких важных в технологии силикатных и других тугоплавких неметаллических материалов процессов, как твердофазовые реакции, спекание, рекристаллизация и т. д.

Как уже отмечалось, к атомным нульмерным или точечным дефектам относятся вакансии, примесные атомы в регулярных узлах решетки и примесные атомы, дислоцированные в междоузлиях. Эти типы дефектов в принципе могут встречаться в решетке кристаллов в отдельности, но чаще всего они присутствуют в комбинации друг с другом. В зависимости от этого различают следующие типы атомных нульмерных дефектов: твердые растворы (включая дефекты нестехиометрии), дефекты по Шоттки и дефекты по Френкелю.

2.5.1. Твердые растворы

Твердыми растворами называют однородные кристаллические фазы переменного состава.

Твердые растворы определенной структуры представляют собой одну кристаллическую фазу, состав которой в определенных пределах (в так называемой области гомогенности) может изменяться без появления новых фаз. Различают несколько типов твердых растворов (рис. 12). Два типа — *твердые растворы замещения* (твердые растворы I рода) и *твердые растворы внедрения* (твердые растворы II рода) образуются при внедрении в решетку («растворении» в решетке) какого-либо кристаллического соединения атомов или ионов другого соединения. При-

чем при образовании твердых растворов замещения «собственные» атомы основного вещества (матрицы) замещаются на внедряющиеся атомы, а при образовании твердых растворов внедрения эти атомы располагаются в междоузлиях решетки матричного вещества. Третий тип твердых растворов не связан с внедрением в решетку посторонних атомов или ионов, а обусловлен отклонением в определенных пределах состава данного соединения от его стехиометрического состава. Такие твердые растворы называются *дефектами нестехиометрии* (для некоторых из них иногда используют название твердые растворы вычитания).

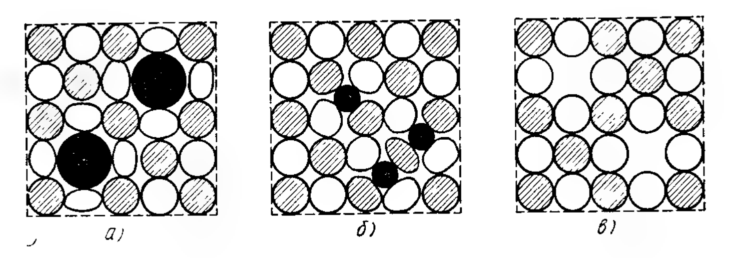


Рис. 12. Типы твердых растворов:
а — замещения; *б* — внедрения; *в* — вычитания

Твердые растворы не являются каким-то исключительным явлением. Наоборот, это весьма характерное состояние реальных веществ, поскольку не существует веществ абсолютно нерастворимых друг в друге в твердом состоянии. Точно так же практически не существует соединений с координационными решетками, состав которых всегда точно соответствовал бы стехиометрическому составу.

Твердые растворы замещения. Если атомы или ионы одного вещества, внедряясь в решетку другого вещества, замещают его собственные атомы или ионы в узлах решетки, возникают твердые растворы замещения.

Твердыми растворами замещения называются такие растворы, которые образуются в результате статистического замещения атомов или ионов в структуре какого-либо кристаллического вещества (растворители или матрицы) атомами или ионами другого (раствореиного) вещества, занимающими в результате этого регулярные узлы кристаллической решетки.

Твердые растворы замещения (рис. 12, *а*) часто называют также смешанными кристаллами и изоморфными смесями, а процесс образования твердых растворов замещения называют изоморфным замещением.

При образовании твердых растворов замещения в принципе замещать друг друга могут как катионы, так и анионы. Например, при образовании оливинов — твердых растворов между форстеритом $2MgO \cdot SiO_2$ и фаялитом $2FeO \cdot SiO_2$ — происходит взаимное замещение катионов Mg^{2+} и Fe^{2+} (замещение типа $Mg^{2+} \rightleftarrows Fe^{2+}$), а при образовании твердых растворов между KCl и KBr имеет место замещение типа $Cl^- \rightleftarrows Br^-$. Следует также отметить, что в структуре некоторых веществ могут замещаться отдельные блоки (домены) блоками другого вещества со сходной анионной упаковкой.

Некоторые вещества могут образовывать твердые растворы весьма легко, например при их совместной кристаллизации из растворов. Однако чаще всего, например в силикатных системах, для образования твердых растворов требуется значительная энергия активации, поэтому их возникновение связано с различными термическими процессами (нагреванием до высокой температуры, плавлением с последующей кристаллизацией, гидротермальными процессами).

Количество посторонних атомов или ионов, внедряющихся в структуру основного вещества, может быть различным. Некоторые вещества могут смешиваться между собой в широких пределах, вплоть до полного замещения собственных атомов на атомы другого вещества. В этом случае говорят о *непрерывном ряде твердых растворов*, полной смешиваемости или *совершенном изоморфизме*. К таким веществам, например, относятся $2MgO \cdot SiO_2$ и $2FeO \cdot SiO_2$, образующие непрерывные твердые растворы — оливины. Причем в структуре $2FeO \cdot SiO_2$ катионы железа могут быть полностью замещены на катионы магния и, наоборот, в структуре $2MgO \cdot SiO_2$ катионы магния на катионы железа (замещения типа $Mg^{2+} \rightleftarrows Fe^{2+}$). Альбит $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ и анорит $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ образуют непрерывные твердые растворы, называемые плагиоклазами (известково-натриевые полевые шпаты), в которых замещаются два вида катионов (замещения типа $Na^+ + Si^{4+} \rightleftarrows Ca^{2+} + Al^{3+}$) и пр. Однако гораздо чаще замещения количественно могут происходить только в определенных пределах, вне которого твердые растворы уже не образуются. В этом случае говорят об *ограниченном ряде твердых растворов*, ограниченной смешиваемости или *несовершенном изоморфизме* (при очень малой растворимости образование твердых растворов называют *эндокриптией* — маскировкой). Например, в системе ортосиликатов кальция и магния α-$2CaO \cdot SiO_2$ при 1580°С может растворить только около 10% (мол.) $2MgO \cdot SiO_2$ (замещение типа $Ca^{2+} \rightarrow Mg^{2+}$), в системе MgO—CaO при 2370°С MgO может растворить несколько менее 10% (мас.) CaO($Mg^{2+} \rightarrow Ca^{2+}$), а CaO около 15% (мас.) MgO($Ca^{2+} \rightarrow Mg^{2+}$). Для данной пары соединений растворимость их друг в друге может быть различной. Это явление называют направленным (полярным) изоморфизмом, сущность которого заключается в том, что одно вещество легко и в больших количествах входит в структуру другого, тогда как обратное растворение сильно затруднено.

Следует также отметить, что внедрение атомов растворяющегося вещества в решетку растворителя (матрицу) при образовании твердых растворов не приводит к изменению структуры матричного вещества, которое сохраняет ту же решетку. Причем в данной системе, например, из двух соединений при совершенном изоморфиз-

ме образуется один твердый раствор или, точнее, твердый раствор одного структурного типа, а при несовершенном изоморфизме — два или более (если соединения обладают полиморфизмом) твердых растворов разных структурных типов: один на основе структуры одного соединения и второй — на основе структуры другого соединения.

Способность атомов или ионов входить в структуру другого вещества определяется, с одной стороны, индивидуальными свойствами атомов или ионов (размер, заряд, электронное строение) и, с другой стороны, особенностями кристаллической структуры веществ, образующих твердые растворы. Рассмотрим подробнее условия, определяющие возможность образования твердых растворов замещения.

Первым условием является чисто геометрический фактор, заключающийся в том, что для образования твердых растворов замещения необходимо, чтобы размеры замещаемого и замещающего атомов или ионов не сильно отличались друг от друга. Эмпирический для твердых растворов замещения в металлах было найдено, что образование непрерывного ряда твердых растворов возможно, если размеры атомов отличаются между собой не более чем на 15% (от размера меньшего атома). При разнице в размерах атомов до 25...40% могут образовываться только ограниченные твердые растворы, а при еще большем различии образование твердых растворов замещения практически невозможно. В силикатах совершенный изоморфизм при всех температурах наблюдается, как правило, если разница радиусов катионов составляет от 0 до 4...8% (например, замещения типа $Fe^{2+} \rightleftarrows Mg^{2+}$ в оливинах), при средних и высоких температурах — при разности от 4...8 до 10...15% (например, замещения типа $Mn^{2+} \rightleftarrows Ca^{2+}$ в гранатах — минералах с общей формулой $R_3^{2+}R_2^{3+}[SiO_4]_3$, где R^{2+} — Mg, Fe, Ca, Mn, а R^{3+} — Al, Fe, Cr, Mn, V, Zr), несовершенный изоморфизм — при разности от 15 до 25...30% (например, замещения типа $Zr^{4+} \rightleftarrows Ti^{4+}$ в эвдиалите $Na_3CaF_2ZrClSi_6O_{18}$) и весьма несовершенный—при разности $>30\%$ ($Ba^{2+} \rightleftarrows Mg^{2+}$, $Ti^{4+} \rightleftarrows Si^{4+}$).

Следует, однако, отметить, что к указанным эмпирическим закономерностям нельзя подходить чисто механически. Они не являются следствием какой-либо строгой теории и поэтому имеют большое число исключений, поскольку не учитывают целого ряда других факторов, влияющих на замещение атомов или ионов.

Кроме абсолютных размеров атомов (ионов) для образования твердых растворов замещения (особенно для проявления совершенного изоморфизма) требуется также примерное совпадение размеров элементарных ячеек и совпадение или сходство структурных типов (форм элементарных ячеек) веществ, участвующих в образовании твердых растворов. Например, катион Na^+ в простых соединениях (например, LiCl) обычно не может замещать катион Li, так как разница в размерах радиусов этих катионов (Na=0,098 нм,

Li^+=0,068 нм) весьма велика и сильно сказывается на размерах элементарной ячейки простых соединений. Однако те же катионы могут в некоторых пределах замещать друг друга в сложных соединениях (например, $LiMnPO_4$ и $NaMnPO_4$), поскольку относительное изменение размеров элементарной ячейки при образовании твердых растворов замещения в этом случае будет менее значительным.

Вторым условием образования твердых растворов замещения является сходство электронного строения взаимодействующих атомов или ионов, определяющее близость типа химической связи и поляризационных свойств замещающих друг друга атомов или ионов. Только при этом внутрикристаллические силовые поля взаимодействующих частиц будут совместимы и будут производить в кристалле одинаковое физическое действие.

Важность этого условия можно проиллюстрировать следующим примером. Катионы Cu^+ и Na^+, имеющие одинаковые радиусы (0,098 нм), тем не менее не проявляют изоморфизма в таких, например, соединениях, как CuCl и NaCl. Это является следствием того, что медь склонна к образованию соединений с преимущественно ковалентным, а натрий с преимущественно ионным типом связи, и следствием значительной разницы в поляризационных свойствах указанных катионов. Существенные различия в поляризационных свойствах препятствуют также широкому замещению таких близких по размеру ионов, как K^+ и Pb^{2+}, Cl^- и S^{2-} и т. д.

Для соединений с преимущественно ковалентным типом связи изоморфизм с образованием твердых растворов может быть сильно затруднен при несовпадении конфигурации жестких направленных валентных связей. Поэтому иногда катионы, способные замещать друг друга в соединениях с преимущественно ионной связью (например, Zn^{2+} и Fe^{2+} в карбонатах), не способны к изоморфным замещениям или способны к замещению только в одном направлении в соединениях с преимущественно ковалентной связью (например, Fe^{2+} замещает Zn^{2+} в ZnS, но Zn^{2+} не замещает Fe^{2+} в FeS).

Существует и еще одно условие образования твердых растворов, или точнее фактор, сопровождающий их образование, который заключается в необходимости при изоморфных замещениях сохранения электронейтральности решетки, поскольку последняя в целом не может быть заряжена.

Замещаться в принципе могут катионы (или анионы) как одинакового (изовалентный изоморфизм), так и разного (гетеровалентный изоморфизм) по величине эффективного заряда. При изовалентном изоморфизме (например, $Fe^{2+} \rightleftarrows Mg^{2+}$ в оливинах и пироксенах, $Fe^{3+} \rightleftarrows Al^{3+}$ и $Ti^{4+} \rightleftarrows Si^{4+}$ в некоторых силикатах, $P^5 \rightleftarrows As^{5+}$ в фосфатах и т. д.) решетка сохраняет свою электронейтральность. При гетеровалентном изоморфизме действует принцип компенсации зарядов, заключающийся в том, что если в результате замещений решетка приобретает избыточный заряд, то в кристалле всегда воз-

никают процессы, приводящие к компенсации этого заряда. При этом могут реализоваться два пути подобной компенсации:

1) в кристалле могут растворяться одновременно несколько видов посторонних атомов с разной величиной эффективных зарядов, суммарное действие которых обеспечивает электронейтральность решетки;

2) в решетке кристалла при гетеровалентных замещениях может происходить такое разупорядочение, которое порождает собственные дефекты решетки с эффективным зарядом, противоположным по знаку и равным по абсолютной величине заряду примеси.

В силикатах одновременное внедрение в решетку дополнительных ионов, замещающих ионы матричного вещества или располагающихся в междоузлиях, может происходить по таким, например, схемам: $Na^{+}+Si^{4+} \rightleftarrows Ca^{2+}+Al^{3+}$ (в плагиоклазах), т. е. замещение Si^{4+} на Al^{3+} сопровождается одновременным замещением Na^{+} на Ca^{2+} с сохранением равенства суммарных зарядов; $Na^{+}+Al^{3+} \rightarrow Ca^{2+}+Mg^{2+}$ (в амфиболах); $Si^{4+} \rightarrow Al^{3+}+Na^{+}$ (в роговой обманке), т. е. замещение одного катиона Si^{4+} на Al^{3+} сопровождается внедрением в междоузлие катиона Na^{+}; $Si^{4+}+Mg^{2+} \rightarrow 2Al^{3+}$ (в авгите); $2Ca^{2+} \rightarrow Na^{+}+Ce^{3+}$ и т. д. Могут быть и катионно-анионные замещения, например, во флюорите: $Ca^{2+}+F^{-} \rightarrow R^{3+}+O^{2-}$ (R — редкоземельный элемент).

Другим способом сохранения электронейтральности является образование в решетке матричного вещества вакансий (незанятых узлов решетки), например, при образовании твердого раствора Al_2O_3 в шпинели $MgO \cdot Al_2O_3$ три катиона Mg^{2+} замещаются двумя катионами Al^{3+}, а один катионный узел решетки остается вакантным: $3Mg^{2+} \longrightarrow 2Al^{3+} + \square_{Mg}$, где $\square_{Mg}$ — вакантный узел, принадлежащий катиону магния. Могут возникать и анионные вакансии: при образовании твердого раствора между ZrO_2 и CaO катионы Ca^{2+} замещают Zr^{4+} и каждое такое замещение ведет к образованию вакантного узла кислорода:

$$Ca^{2+} \longrightarrow Zr^{4+} + \square_{O}$$

Электронейтральность во многих слоистых глинистых минералах (каолините, монтмориллоните и др.) при замещениях Si^{4+} на Al^{3+} или Al^{3+} на Mg^{2+} или Fe^{2+} соблюдается за счет ионов, адсорбированных на поверхности частиц и между слоями. Часто при гетеровалентном изоморфизме компенсация заряда осуществляется за счет образования электронно-дырочных центров (зарядовых дефектов).

Изоморфные замещения в минералах встречаются очень часто, а для силикатных минералов они являются скорее правилом, чем исключением. Силикаты редко имеют идеальный состав простого химического соединения. Одним из характерных свойств природных силикатов и силикатов, содержащихся в технических продуктах, является сложность их состава, связанная именно с наличием в них многочисленных изоморфных замещений. В табл. 7 приведены примеры изоморфных замещений катионов в силикатах и некоторых других тугоплавких соединениях. Особенно характерны изоморфные замещения для силикатов слоистой и каркасной структуры.

Таблица 7. **Примеры изоморфных замещений в силикатных и некоторых других тугоплавких неметаллических соединениях**

Изоморфные пары катионов	Радиус катионов (r_1 и r_2), нм	$\left(\frac{r_1-r_2}{r_2}\right) 100$, %	Минералы, в которых встречается данное изоморфное замещение	Характер изоморфизма
A^{3+} Si^{4+}	0,057 0,039*	46	Полевые шпаты, роговая обманка и др.	Несовершенный
Ca^{2+} Na^{+}	0,104 0,098	6	Плагиоклазы	Совершенный
Fe^{2+} Mg^{2+}	0,080 0,074	8	Оливины, пироксены, биотит, роговая обманка шпинели	»
Fe^{3+} Al^{3+}	0,067 0,057	18	Гранаты	Несовершениый
Ca^{2+} Mn^{2+}	0,104 0,091	14	Волластонит, гранаты, родонит $MnO \cdot SiO_2$	То же
Mg^{2+} Ni^{2+}	0,074 0,074	0	Оливины	Совершенный
Zr^{4+} Hf^{4+}	0,082 0,082	0	Циркон $ZrO_2 \cdot SiO_2$	»
Ca^{2+} Fe^{2+}	0,104 0,080	30	Гранаты	Несовершенный
Ca^{2+} Mg^{2+}	0,104 0,074	41	»	То же
Mn^{2+} Fe^{2+}	0,091 0,080	14	Тефроит $2MnO \cdot SiO_2$, родонит	»
Rb^{+} K^{+}	0,149 0,133	12	Микроклин, мусковит, биотит	Совершенный

Изоморфные пары катионов	Радиус катионов (r_1 и r_2), нм	$\left(\frac{r_1-r_2}{r}\right)100$, %	Минералы, в которых встречается данное изморфное замещение	Характер изоморфизма
Fe^{2+} Li^{+}	0,080 0,068	18	Слюды	Совершенный
K^{+} Na^{+}	0,133 0,098	36	Калиево-натриевые полевые шпаты	Несовершенный
Sr^{2+} Ca^{2+}	0,120 0,104	15	Мервинит	Совершенный
Ba^{2+} Sr^{2+}	0,138 0,120	15	Барит $BaSO_4$	»
Zr^{4+} Ti^{4+}	0,082 0,064	28	Перовскит $CaO \cdot TiO_2$	Несовершенный
W^{6+} Mo^{6+}	0,065 0,065	0	Шеелит $CaO \cdot WO_3$	Совершенный
Nb^{5+} Ti^{4+}	0,066 0,064	3	Рутил, сфен $CaO \cdot TiO_2 \cdot SiO_2$, перовскит, ильменит $FeO \cdot TiO_2$	»
Fe^{3+} Cr^{3+}	0,067 0,064	5	Хромит $FeO \cdot Cr_2O_3$	»
Mg^{2+} Li^{+}	0,074 0,068	9	Слюды, амфиболы, пироксены, гранаты	»
Ti^{3+} Al^{3+}	0,076 0,051	33	Кианит $Al_2O_3 \cdot SiO_2$	Несовершенный

* Размер Si^{4+} приведен для координационного числа 6; при перерасчете на координационное число 4 разность радиусом Al^{3+} и Si^{4+} несколько увеличится.

Твердые растворы внедрения. Атомы или ионы одного вещества могут не замещать атомы или ионы другого, а располагаться в промежутках между ними (рис. 12, *б*). В этом случае возникают твердые растворы внедрения.

Твердыми растворами внедрения называются такие растворы, которые образуются в результате внедрения атомов или ионов одного вещества в свободные промежутки (междоузлия) кристаллической решетки другого вещества — растворителя.

Типичными представителями подобных твердых растворов являются так называемые фазы внедрения — соединения, образующиеся при внедрении в междоузлия плотноупакованных решеток переходных металлов атомов неметаллов, например водорода (гидриды), азота (нитриды), углерода (карбиды) и т. д. Конкретным примером фазы внедрения является сталь — твердый раствор внедрения углерода в решетке железа. Фазы внедрения переменного состава часто имеют значительные области гомогенности.

Условия образования твердых растворов внедрения во многом противоположны условиям образования твердых растворов замещения. Прежде всего размер внедряющихся атомов должен соответствовать объему пустот в междоузлиях вещества-растворителя. Например, для плотноупакованных структур он должен быть меньшим, чем размер атомов вещества-растворителя, ибо только при этом внедряющиеся атомы могут разместиться в междоузлиях таких структур. Образование фаз внедрения на основе плотноупакованных кубических и гексагональных структур металлов возможно при отношении $r_X/r_{Me} \leqslant 0,59$ (r_X и r_{Me} — соответственно радиусы атомов неметалла и металла). Если указанное отношение меньше 0,41, атомы неметалла располагаются в тетраэдрических пустотах плотноупакованной структуры металла, а если больше 0,41 — в октаэдрических пустотах. Обычно заполняются либо тетраэдрические, либо октаэдрические пустоты, гораздо реже и те и другие. В предельном случае при заполнении всех тетраэдрических пустот состав фаз внедрения будет выражаться формулой MeX_2 (Me и X — соответственно металл и неметалл), а при заполнении всех октаэдрических пустот — формулой MeX, т. е. в общем случае состав фаз внедрения будет соответствовать формулам $MeX_{<1}$ и $MeX_{<2}$, обычно этот состав соответствует формулам Me_4X, Me_2X, MeX, MeX_2.

В отличие от твердых растворов замещения при образовании твердых растворов внедрения атомы внедряющегося вещества могут заведомо отличаться от атомов основного вещества электронным строением, поляризационными свойствами и типом химической связи. Поэтому, например, для фаз внедрения характерен гетеродесмический (смешанный) тип ковалентно-металлической связи, доля каждой из которых определяется электронным строением взаимодействующих атомов и особенностями кристаллического строения указанных фаз.

Условия сохранения электронейтральности решетки должны выполняться и при образовании твердых растворов внедрения. Обычно это достигается за счет образования вакансий, одновременного возникновения твердых растворов замещения или изменения в электронной структуре атомов.

Следует отметить, что твердые растворы внедрения в отличие от твердых растворов замещения могут быть только ограниченными, поскольку обычно при определенной концентрации растворяющегося компонента напряжения в решетке за счет внедряющихся атомов становятся столь значительными, что существование устойчивого твердого раствора мало вероятно.

Многие свойства фаз внедрения, такие, например, как высокая твердость и тугоплавкость, превышающие эти характеристики у металлов, обусловлены прочной ковалентной связью атомов металла и неметалла с участием *d*-электронов. Наличие металлической межатомной связи в подобных фазах объясняет их металлический блеск, высокую электрическую проводимость, способность некоторых из них вблизи температуры абсолютного нуля переходить в сверхпроводящее состояние.

Дефекты нестехиометрии. В настоящее время установлено, что практически все химические соединения в твердом состоянии с координационными (атомными, ионными или металлическими) решетками имеют переменный состав, т. е. обнаруживают в той или иной степени отклонения от стехиометрического состава, выражаемого формулой этого соединения. Область составов, лежащих внутри граничных значений нарушения стехиометрического состава, называется о б л а с т ь ю г о м о г е н н о с т и или о б л а с т ь ю н е с т е х и о м е т р и и. Постоянный и неизменный химический состав, соответствующий стехиометрической формуле, могут иметь только соединения с молекулярными решетками.

Отклонения от стехиометрии являются следствием дефектов решетки (дефектов нестехиометрии), которые могут проявляться в виде избытка (по сравнению со стехиометрическим) катионов вследствие анионных вакансий (KCl, ThO_2, CeO_2, PbO, TiO и т. д.) или в результате присутствия катионов в междоузлиях решетки (ZnO, CdO и т. д.), избытка анионов из-за наличия в решетке катионных вакансий (FeO, NiO, FeS, TiO и т. д.) или присутствия анионов в междоузлиях (UO_2 и т. д.). Возможны и комбинации указанных видов дефектов в одном и том же соединении.

Поскольку нестехиометрические соединения в пределах области гомогенности представляют собой одну фазу переменного состава, их можно квалифицировать как твердые растворы. Если нарушения стехиометрии вызваны наличием в решетке катионных или анионных вакансий, т. е. при недостатке атомов в соответствующей катионной или анионной подрешетке, то такие твердые растворы иногда называют т в е р д ы м и р а с т в о р а м и в ы ч и т а н и я (рис. 12, *в*), если же эти нарушения вызваны избытком катионов или анионов в междоузлиях, то такие твердые растворы можно рассматривать как твердые растворы внедрения собственных катионов или анионов данного соединения в его кристаллическую решетку.

Возникновение нестехиометрических соединений является следствием термодинамически неизбежного обмена веществом данной кристаллической фазы с окружающей средой, т. е. другими фазами (газообразными, жидкими или твердыми). Степень отклонения от стехиометрии зависит прежде всего от физико-химической природы самого соединения и для разных соединений различна. Иногда область гомогенности (область нестехиометрии) бывает весьма узкой и ее обнаружение ограничивается недостаточной чувствительностью применяемых методов исследования. Такие соединения можно условно рассматривать как соединения, не имеющие области гомогенности, т. е. соединения постоянного состава. Их иногда называют л и н е й н ы м и ф а з а м и, поскольку на диаграмме состояния состав этих соединений отображается вертикальной линией — ординатой соответствующего состава. Однако следует отметить, что отсутствие области гомогенности у кристаллов с координационными решетками свидетельствует только о недостаточной точности методов исследования. Истинно линейными фазами могут быть только молекулярные кристаллы. Даже у NaCl, обычно относящегося к соединениям постоянного состава, могут обнаруживаться при определенных условиях существенные отклонения от стехиометрии: при его нагревании в парах натрия атомы последнего внедряются в решетку NaCl (что, кстати, приводит к появлению яркой окраски). Многие соединения, например соединения металлов, в частности оксиды переходных металлов с переменной валентностью, а также многие тугоплавкие бориды, карбиды, нитриды, силициды и т. д. обнаруживают весьма значительные отклонения от стехиометрии, т. е. широкие области гомогенности (табл. 8 и 9).

Т а б л и ц а 8. **Области гомогенности некоторых оксидов переходных металлов**

Оксид	Содержание кислорода в стехиометрическом составе, % (мас.)	Область гомогенности (нестехиометрии)	
		содержание кислорода, % (мас.)	формула соединения, соответствующая границам области гомогенности
TiO	25,04	22,72 ... 28,61	$TiO_{0,88}$—$TiO_{1,20}$
TiO_2	20,05	38,80 ... 40,09	$TiO_{1,89}$—$TiO_{2,003}$
FeO	22,27	22,95 ... 24,29	$FeO_{1,04}$—$FeO_{1,12}$
VO	23,90	21,26 ... 28,51	$VO_{0,86}$—$VO_{1,27}$
V_2O_3	32,03	30,53 ... 32,73	$V_2O_{2,80}$—$V_2O_{3,10}$
γ-WO_3	20,70	18,80 ... 19,13	$WO_{2,66}$—$WO_{2,72}$

Рассмотрим подробнее дефекты нестехиометрии на примере двух оксидов: FeO и TiO.

Состав вюстита FeO, т. е. его область гомогенности, колеблется при 1000°C от $Fe_{0,89}O$ до $Fe_{0,96}O$ (приближаясь обычно к $Fe_{0,95}O$). Соединение, точно отвечающее по составу FeO, неустойчиво и существовать в обычных условиях не может («мнимое» соединение). Таким образом, в решетке вюстита недостает атомов железа по сравнению со стехиометрическим составом. Со структурной точки зрения вюстит относится к твердым растворам вычитания: в его решетке атомы кислорода занимают все узлы в анионной подрешетке, а некоторые узлы в катионной подрешетке не заняты атомами железа, т. е. остаются вакантными (свободными). Общую формулу вюстита можно изобразить следующим образом: $Fe_{1-y}\square_y^{Fe}O$

Таблица 9. **Области гомогенности некоторых боридов, карбидов, нитридов и силицидов**

Соединение	Содержание неметалла (B, C, N и Si) в стехиометрическом составе % (мас.)	Область гомогенности (содержание неметалла), % (мас.)	Температура, °C
TiB_2	31,10	30,6 ... 31,2 29,50 ... 31,8	930 1730
ZrB_2	19,16	19,1 ... 19,25 18,35 ... 20,05	530 1730
CrB_2	29,37	28,8 ... 32,7	—
HfC	6,31	3,88 ... 6,3	1030 ... 1530
TiC	20,05	11,0 ... 20,0	1750
ZrC	11,64	6,62 ... 11,6	1400
NbC	11,45	8,6 ... 11,5	—
TiN	22,63	14,9 ... 22,6	—
ZrN	13,31	7,6 ... 13,3	1500
$MoSi_2$	36,93	36,0 ... 36,9	—

где $\square^{Fe}$ означает вакантный узел, принадлежащий подрешетке железа.

Например, для состава $Fe_{0,89}O$ $y=0,11$ и формула оксида железа имеет вид $Fe_{0,89}\square^{Fe}_{0,11}O$, откуда следует, что 11% узлов решетки, принадлежащих железу, оказываются вакантными.

При недостатке в решетке вюстита катионов Fe^{2+}, т. е. положительных зарядов, ее электронейтральность поддерживается за счет перехода части двухзарядных катионов Fe^{2+} в трехзарядные Fe^{3+} по схеме $3Fe^{2+} \longrightarrow 2Fe^{3+} + \square^{Fe}$

С учетом этого общую формулу вюстита можно изобразить так:

$$Fe^{2+}_{1-3y}Fe^{3+}_{2y}\square^{Fe}_{y}O$$

Таким образом, железо присутствует в вюстите в состояниях Fe(II) и Fe(III), поэтому данное нестехиометрическое соединение можно рассматривать как твердый раствор замещения Fe_2O_3 в FeO, который возникает в результате замещения трех катионов Fe^{2+} двумя катионами Fe^{3+} с образованием на каждое такое замещение катионной вакансии. Есть основание предполагать, что катионы трехвалентного железа в вюстите возникают у вакансий. При этом образуются многомерные комплексы $[Fe^{3+}_2\square^{Fe}]$, которые могут агрегироваться в результате чего возникают сложные комплексы типа $[Fe^{3+}_2\square^{Fe}]_n$, где n может составлять до 10...13.

Оксид титана TiO обладает широкой областью гомогенности, простирающейся, например, при 1200°C от состава $Ti_{0,83}O$ с недостатком титана до состава $TiO_{0,88}$ с недостатком кислорода. Реально TiO_2 существует как в виде твердого раствора вычитания по титану $(Ti_{1-y}\square^{Ti}_{y}O)$, так и в виде твердого раствора вычитания по кислороду $(TiO_{1-y}\square^{O}_{y})$, т. е. в решетке TiO_2 могут существовать как катионные, так и анионные вакансии.

Дефекты нестехиометрии оказывают существенное влияние на ряд свойств кристаллических веществ, в частности на их электрическую проводимость. При отклонении состава многих бинарных кристаллических соединений от стехиометрии электрическая проводимость, как правило, увеличивается, что часто связано с присутствием в таких соединениях ионов в различных валентных состояниях. Например, появление Fe^{3+} в вюстите на месте некоторых катионов Fe^{2+} можно представить себе в виде процесса

$$Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e^-$$

т. е. дефект нестехиометрии в данном случае является источником свободных или слабосвязанных электронов, обусловливающих увеличение электрической проводимости при приложении разности потенциалов. Внедренные в междоузлия решетки атомы металлов могут являться донорами электронов (например, Zn в кристалле $Zn_{1+x}O$). Атомы неметаллов в таком же положении выступают в роли акцепторов, захватывая электроны и генерируя в решетке дырки (например, в UO_2 на каждый внедренный атом кислорода образуется две дырки, т. е. два иона U^{5+}), что также должно отразиться на электрической проводимости нестехиометрического кристалла.

Отличие твердых растворов от индивидуальных химических соединений. Структура твердых растворов. Предположим, что имеется кристалл индивидуального химического соединения, содержащего два вида атомов (A и B), и кристалл такого же состава, содержащий те же атомы, но представляющий собой твердый раствор замещения. В этом случае индивидуальное химическое соединение можно отличить от твердого раствора по единственному признаку — различию в тонкой структуре этих кристаллов.

В индивидуальном химическом соединении атомы А и В располагаются в структуре строго упорядоченно, каждый по своей правильной системе точек (узлам решетки). В структуре можно выделить как бы две подрешетки. Узлы одной из них заняты только атомами А и не содержат атомов В, узлы другой — только атомами В и не содержат атомов А, т. е. данный узел может быть занят только каким-либо одним типом атома. В твердом же растворе атомы А и В располагаются, во-первых, по одной и той же правильной системе точек (узлам решетки) и, во-вторых, статистически неупорядоченно (по закону вероятности) по отношению друг к другу, т. е. данный узел решетки может быть занят как атомом А, так и атомом В. Вероятность нахождения атома каждого вида в любом узле решетки пропорциональна атомной доле этого атома в твердом растворе. Если, например, в твердом растворе содержится 70% (ат.) атома А и 30% (ат.) атома В, то вероятность того, что данный узел решетки будет занят атомом А, составляет 0,7, а атомом В — 0,3. Такая структура твердых растворов является следствием кристаллографической сущности изоморфизма, заключающейся в статистической взаимозамещаемости атомов (ионов) разных элементов по системе эквивалентных позиций в решетке кристаллической фазы переменного состава, сохраняющей при этом свою структуру.

Рентгенографические исследования тонкой структуры твердых растворов показали, что представления о них как о системах с полностью неупорядоченным расположением взаимозамещаемых атомов часто не совсем соответствует действительности.

Следует отметить, что в принципе возможен различный характер распределения двух или более атомов по определенной системе точек. Крайними из них являются полностью упорядоченное (наличие ближнего и дальнего порядков) и полностью неупорядоченное (отсутствие ближнего и дальнего порядков) расположение атомов. Однако между ними возможны и промежуточные случаи, соответствующие той или иной степени частичной упорядоченности, в частности неполная (не достигающая 100%) упорядоченность в целом, присутствие ближнего порядка при отсутствии упорядоченности в дальних сферах и т. д. Обычно степень упорядоченности определяют из соотношения сверхструктурных и структурных отражений, получаемых экспериментально при ренгтеноструктурном анализе. Если твердый раствор полностью не упорядочен, то система линий на рентгенограмме и их относительная интенсивность получаются такими же, как и для вещества со структурой твердого раствора, в котором все узлы заняты атомами одного вида. Упорядочение твердого раствора приводит к появлению дополнительных, так называемых сверхструктурных отражений, которые не наблюдаются при разупорядоченной структуре. Подобного рода исследования твердых растворов показали, что для многих из них характерна тенденция к образованию ближнего порядка, а при низких температурах

может проявляться и частичный дальний порядок, обусловливающий образование сверхструктуры.

Рентгенографические исследования структуры некоторых широко распространенных силикатных материалов позволили получить данные о степени упорядоченности в них структурных элементов и обнаружить для некоторых из них довольно сложную зависимость степени упорядоченности от состава.

Так, например, рентгеноструктурное определение положения катионов Mg^{2+} и Fe^{2+} в монокристаллах оливинов (твердые растворы в системе $2MgO \cdot SiO_2$—$2FeO \cdot SiO_2$) показало их статистически неупорядоченное расположение в структуре. В некоторых же минералах группы пироксенов, которые по большинству данных представляют собой твердые растворы между $MgO \cdot SiO_2$ и $FeO \cdot SiO_2$ и в которых, следовательно, можно было ожидать неупорядоченного распределения катионов Mg^{2+} и Fe^{2+}, не было обнаружено статистического распределения указанных катионов по соответствующим позициям. Даже в ортопироксене из вулканических пород, а также в нагретом до 1100°C гиперстене (одном из минералов группы пироксенов) из метаморфических пород не наблюдалось статистически неупорядоченного распределения Mg^{2+} и Fe^{2+}, хотя степень упорядоченности в нагретом гиперстене уменьшилась.

Как уже упоминалось, для многих силикатов весьма характерным является замещение кремния в кремнекислородном мотиве на алюминий. Раньше считалось, что кремний и алюминий полностью неразличимы в структуре, так как рассеивающая способность этих катионов для рентгеновского излучения очень близка и поэтому никаких указаний о характере распределения Si и Al не может быть получено. В связи с этим отнесение того или иного силиката к химическому соединению или к твердому раствору носило часто весьма условный характер. Однако позднее, в частности при изучении структур полевых шпатов, удалось определить степень упорядоченности катионов Al^{3+} в кремнекислородном мотиве. Это было достигнуто в основном за счет того, что группа $[AlO_4]^{5-}$ занимает несколько больший объем, чем группа $[SiO_4]^{4-}$, хотя эта разница и не очень велика. В результате оказалось, что, например, различные формы калиевого полевого шпата $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ значительно отличаются между собой степенью упорядоченности Si и Al по тетраэдрическим позициям структуры. В ортоклазе имеется лишь частичная степень упорядоченности, а в микроклине распределение Si и Al имеет полностью (или очень близкий к нему) упорядоченный характер. Различная степень упорядоченности Si и Al, а также Na и Ca существует также в плагиоклазах (твердые растворы между анортитом $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ и альбитом $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$), которые, как оказалось, включают группу структур.

Приведенные примеры еще раз подчеркивают сложность до конца еще не выясненной природы сил, приводящих к изменению степени упорядоченности структурных элементов в зависимости от состава кристаллических фаз.

Все сказанное об особенностях структуры твердых растворов замещения относится и к другим типам твердых растворов — внедрения, вычитания (нестехиометрическим соединениям), для структуры которых в общем случае также характерно статистически неупорядоченное расположение в структуре внедрившихся атомов или подобное же расположение вакантных узлов решетки.

Термодинамические причины образования стабильных твердых растворов. Как и при любом самопроизвольно протекающем процессе, образование стабильных твердых растворов возможно только при уменьшении энергии Гиббса системы (свободной энергии смешения) ($\Delta G_{см}=\Delta H_{см}-T\Delta S_{см}$), за счет чего система получает выигрыш энергии. Внедрение уже небольшого количества растворяемого компонента в структуру растворителя с образованием твердого раствора приводит к резкому увеличению энтропии S. Это является следствием того, что при образовании твердых растворов атомы или ионы растворенного вещества распределяются в упорядоченной структуре растворителя неупорядоченно, а переход от упорядоченной системы к неупорядоченной (или менее упорядоченной) сопровождается увеличением энтропии.

Таким образом, при образовании твердых растворов $\Delta S_{см}$ всегда больше нуля, а следовательно, $\Delta G_{см}<0$, т. е. образование твердых растворов энергетически выгодно системе, поскольку сопровождается уменьшение энергии Гиббса. Отсюда следует, что увеличение энтропии является единственной причиной самопроизвольного образования стабильных твердых растворов.

Неизбежность загрязнения кристаллов посторонними примесями можно доказать термодинамически, показав, что при малом содержании примеси процесс образования твердых растворов всегда приводит к отрицательному значению энергии смешения ($\Delta G_{см}$), что термодинамически выгодно любой системе.

Представим, что в кристалл компонента А внедряются атомы компонента В. Изменение энергии смешения выразится при этом уравнением

$$\Delta G_{см} = x_A \Delta\mu_A + x_B \Delta\mu_B, \qquad (1)$$

где x_A и x_B — молярные доли компонентов А и В в твердом растворе, $\Delta\mu_A$ и $\Delta\mu_B$ — изменение их химических потенциалов.

Поскольку

$$\Delta\mu_i = \Delta\overline{H}_i^0 - T\Delta\overline{S}_i^0 + RT \ln x_i$$

(где $\Delta\overline{H}_i{}^0$ и $\Delta\overline{S}_i{}^0$ — изменения стандартных парциальных энтальпии и энтропии для i-го компонента, x_i — его молярная доля), уравнение (1) можно представить в виде

$$\Delta G_{см} = x_A\left(\Delta\overline{H}_A^0 - T\Delta\overline{S}_A^0 + RT\ln x_A\right) + x_B\left(\Delta H_B^0 - T\Delta S_B^0 + RT\ln x_B\right) =$$

$$= x_A\Delta\overline{H}_A^0 + x_B\Delta\overline{H}_B^0 + RT(x_A\ln x_A + x_B\ln x_B) - x_A T\Delta\overline{S}_A^0 - x_B T\Delta\overline{S}_B^0.$$

Продифференцировав это выражение по x_B с учетом, что $x_A=1-x_B$, а при выбранных стандартных условиях $\Delta\overline{H}^0$, $\Delta\overline{S}$ и T — величины постоянные, получим

$$\frac{\partial\Delta G_{см}}{\partial x_B} = -\Delta\overline{H}_A^0 + \Delta\overline{H}_B^0 + RT\ln\left(\frac{x_B}{1-x_B}\right) + T\Delta\overline{S}_A^0 - T\Delta\overline{S}_B^0. \qquad (2)$$

Поскольку парциальные молярные величины характеризуют долю от соответствующего интегрального значения, отнесенную к 1 моль компонента в растворе, для растворенного компонента при его малой концентрации они должны быть существенно больше, чем для растворителя, т. е.

$$\Delta\overline{H}_B^0 \gg \Delta\overline{H}_A^0,$$

$$\Delta\overline{S}_B^0 \gg \Delta\overline{S}_A^0.$$

Если учесть, что $x_B \ll 1$, то уравнение (2) можно упростить, представив его в виде

$$\frac{\partial\Delta G_{см}}{\partial x_B} = \Delta\overline{H}_B^0 - T\Delta\overline{S}_B^0 + RT\ln x_B.$$

При малых концентрациях В в твердом растворе, т. е. при $x_B\to 0$, величина $\ln x_B \to -\infty$, откуда следует, что независимо от того, какой знак имеет величина $\Delta H_B{}^0 - T\Delta S_B{}^0$, производная $\frac{\partial\Delta G_{см}}{\partial x_B}$ в любом случае будет отрицательна, т. е. растворение В в А окажется термодинамически выгодным и будет идти самопроизвольно.

Таким образом, любое упорядоченное кристаллическое тело стремится «вобрать» в свою структуру некоторое количество посторонних примесей, атомы которых располагаются в его структуре неупорядоченно, поскольку при этом стабильность упорядоченной системы повышается (стабильному «порядку» всегда нужен некоторый «беспорядок»). Именно поэтому не существует веществ абсолютно нерастворимых друг в друге, речь может идти только о степени растворимости. Именно поэтому получение сверхчистых веществ является чрезвычайно трудной задачей.

2.5.2. Дефекты по Шоттки и Френкелю

Дефекты по Шоттки и Френкелю относятся к тепловым равновесным дефектам, связанным с неупорядоченным расположением в решетке кристалла «собственных» частиц (атомов или ионов). Такое расположение возникает, если частица покидает свое регулярное положение в узле решетки, оставляя его незанятым (вакантным). Существует две возможности образования дефектов в решетке за счет перемещения частиц из ее узлов. Одна из них была постулирована Я. И. Френкелем, другая — В. Шоттки.

Атом или ион может переместиться из узла решетки, оставляя там вакансию, в междоузлие, удаленное от узла на некоторое рас-

стояние. Такой дефект в виде пары вакансия — междоузельный атом (ион) называется **дефектом по Френкелю** (рис. 13, *а*). Если атом (ион) покидает узел решетки, оставляя в нем вакансию, и уходит за пределы решетки на поверхность кристалла, достраивая ее, то в решетке остаются только вакансии. Такой тип дефекта в виде незанятых (вакантных) узлов решетки называется **дефектом по Шоттки** (рис. 13, *б*).

Основной причиной образования дефектов по Френкелю и Шоттки являются тепловые колебания атомов (ионов). Средняя амплитуда колебания атомов при обычных температурах сравнительно мала (~5...10% от величины периода решетки). Однако атомы в решетке совершают тепловые колебания не строго согласованно, поэтому даже в этих условиях за счет энергетических флуктуаций один из атомов может получить от соседних энергию, достаточную для его выхода из узла решетки. Тем более этот процесс происходит при повышенных температурах, при которых амплитуда колебания атомов сильно возрастает. Таким образом, любой кристалл, находящийся при температуре, отличной от абсолютного нуля, всегда будет содержать определенное число указанных тепловых дефектов.

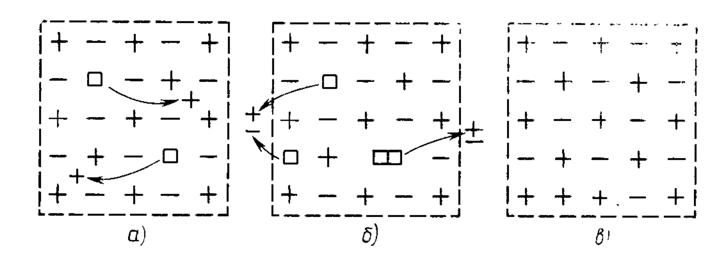


Рис. 13. Схематическое изображение дефектов по Френкелю (*а*) и по Шоттки (*б*) (*в* — идеальная решетка)

Для образования дефектов по Френкелю и Шоттки требуются определенные затраты энергии (энергии активации процесса образования дефекта), однако оно сопровождается увеличением энтропии за счет возрастания степени разупорядоченности решетки, что вызывает уменьшение энергии Гиббса. Следовательно, образование подобных дефектов оказывается энергетически выгодным и приводит к повышению стабильности кристалла. Отсюда следует, что тепловые дефекты по Френкелю и Шоттки являются равновесными и каждой температуре соответствует их определенная равновесная концентрация в кристалле.

Поскольку образование тепловых дефектов является процессом вероятностным, а вероятность термически активируемого флуктуационного перехода атома из узла на поверхность кристалла или в междоузлие пропорциональна величине $\exp(-E/kT)$, где E — энергия активации процесса образования дефекта, k — постоянная Больцмана и T — абсолютная температура, то и равновесная концентрация данного дефекта при температуре T будет пропорциональна этой величине. Если обозначить через N общее число узлов решетки, N_i — число междоузлий, n — число вакантных узлов, n_i — число межузельных атомов и α — отношение числа междоузлий и узлов решетки ($\alpha = N_i/N$), то при $n \ll N$ и $n_i \ll N$ и N_i концентрация вакансий (n/N) и межузельных частиц (n_i/N) в кристаллах, содержащих атомы одного вида, определятся выражениями:

$$\frac{n}{N} \approx \exp\left(-\frac{E_V}{kT}\right),$$

$$\frac{n_i}{N} \approx \alpha \exp\left(-\frac{E_F}{2kT}\right),$$

где E_V — энергия активации процесса образования вакансии, E_F — энергия активации процесса образования пары вакансия — межузельный атом.

Из приведенных уравнений следует, что равновесная концентрация дефектов по Шоттки и Френкелю является экспоненциальной функцией температуры и энергии активации. Возрастание температуры и соответственно уменьшение энергии активации приводят к увеличению равновесной концентрации дефектов. В табл. 10 приведены концентрации дефектов в зависимости от температуры и энергии активации.

Таблица 10. **Концентрация дефектов пары вакансия — межузельный ион**

Температура, °С	Концентрация (n/N) дефектов при энергии активации дефекта			
	1 эВ	2 эВ	3 эВ	4 эВ
100	$5\cdot10^{-7}$	$2{,}5\cdot10^{-13}$	$1{,}2\cdot10^{-19}$	$6{,}3\cdot10^{-26}$
1000	$1{,}1\cdot10^{-2}$	$1{,}2\cdot10^{-4}$	$1{,}4\cdot10^{-6}$	$1{,}5\cdot10^{-8}$
1500	$4{,}1\cdot10^{-2}$	$1{,}6\cdot10^{-3}$	$6{,}4\cdot10^{-5}$	$2{,}5\cdot10^{-6}$

При обычных температурах концентрация точечных тепловых дефектов сравнительно невелика, но при высоких температурах достигает существенных значений. Например, для золота концентрация вакансий при обычных температурах достигает ~10^{-15} (т. е. одна вакансия на 10^{15} атомов), а вблизи температуры плавления (1063°С) она увеличивается до 10^{-4} (т. е. одна вакансия на 10 000 атомов).

Энергия активации процесса образования точечных дефектов зависит от их типа, химической природы вещества и его структуры, поэтому, хотя в решетке любого немолекулярного кристалла присутствуют одновременно все виды точечных дефектов, одни из них (с меньшей энергией активации) обычно преобладают над другими. Энергия образования дефектов по Шоттки при прочих равных

условиях меньше, чем дефектов по Френкелю, поскольку размещение атома в междоузлии требует обычно значительных энергетических затрат. В связи с этим дефекты по Шоттки образуются легче, чем дефекты по Френкелю. Например, для NaCl энергии образования пары вакансия — катион в междоузлии имеет порядок 7...8 эВ, а энергия образования пары вакансий при той же температуре — всего 2 эВ. Поэтому в NaCl есть вакансии, но ионы в междоузлиях практически отсутствуют. В кристалле меди при 1000°C концентрация вакансий составляет $\sim 10^{-4}$, а межузельных атомов $\sim 10^{-39}$. Образование дефектов зависит также от строения кристаллической решетки, поляризационных свойств ионов и других факторов. Например, дефекты по Френкелю будут легче возникать в кристаллах со структурой, имеющей крупные пустоты, или тогда, когда размеры аниона и катиона сильно различаются, поскольку все это облегчает размещение катионов в междоузлиях. Кроме того, дефекты по Френкелю часто встречаются у кристаллов, ионы которых имеют сильную поляризуемость, что также облегчает их размещение в междоузлиях (например, в AgBr в междоузлиях содержится большое число катионов серебра). Для возникновения дефектов по Шоттки, наоборот, более благоприятны кристаллы с решетками, образованными одинаковыми атомами (ионами), или в которых размеры катионов и анионов различаются не слишком сильно (например, галогениды щелочных металлов).

Дефекты по Френкелю в чистом виде, т. е. когда число вакансий равно числу межузельных атомов, могут иметь место только в кристаллах стехиометрического состава, в реальных кристаллах с координационными решетками этого, как правило, не наблюдается. Дефекты по Шоттки могут возникать за счет образования как катионных, так и анионных вакансий. В ионных кристаллах часто оказывается энергетически более выгодным образование пар вакансий, т. е. образование вакантного узла на месте катиона и аниона, так как при этом легче сохраняется электронейтральность поверхности кристалла и решетки в целом. Однако в принципе это не обязательно и в реальных кристаллах равенство тепловых катионных и анионных вакансий может и не соблюдаться.

Под действием тепловых флуктуаций в реальных кристаллах при каждой данной температуре идет не только процесс образования дефектов, но одновременно за счет движения вакансий и дислоцированных в междоузлиях частиц процесс их исчезновения или «залечивания». В результате этих противоположно направленных процессов при каждой температуре устанавливается определенное равновесие между числом образующихся и «залечивающихся» дефектов, т. е. каждой температуре, как уже отмечалось, соответствует определенная равновесная концентрация дефектов. Однако кристалл может содержать и избыточное (неравновесное) число точечных дефектов. Например, если кристалл с равновесной для данной температуры концентрацией вакансий или межузельных атомов достаточно быстро охладить, то они как бы «замораживаются» и при низкой температуре в кристалле окажется избыточное число этих дефектов, превышающее равновесную для этой температуры концентрацию. Нагревание кристалла будет способствовать исчезновению («залечиванию») таких термодинамически неустойчивых дефектов.

Точечные атомные дефекты в кристаллической решетке обладают определенными свойствами. Например, вакансии в ионных кристаллах выступают носителями заряда, причем катионная вакансия несет отрицательный, а анионная — положительный заряд. Конечно, собственно заряд в вакансии не содержится, но возникающее вокруг нее электрическое поле такое же, какое возникло бы, если бы в вакансии располагался заряд, по значению равный, а по знаку противоположный заряду иона, который покинул данный узел решетки. Любые точечные дефекты обладают способностью к миграции (диффузии) в кристаллической решетке в результате тепловых флуктуаций или приложения к кристаллу внешнего электрического поля. Например, катион в междоузлии может переходить при соответствующем возбуждении в соседнее междоузлие, вакансии мигрируют за счет перемещения соседнего иона в вакантный узел, т. е. путем последовательного обмена позициями между ионами и вакансиями (при таком так называемом вакансионном механизме диффузии перемещение вакансий в одном направлении эквивалентно перемещению ионов в другом). Точечные дефекты могут взаимодействовать друг с другом, образуя в простейшем случае *ассоциаты* — дефекты, занимающие соседние кристаллографические позиции. Например, в решетке могут возникнуть связанные группы вакансий (*кластеры*). Связанные пары вакансий способны диффундировать быстрее, чем изолированные вакансии, а тройные кластеры еще быстрее.

Наличие в кристаллах точечных дефектов по Шоттки и Френкелю оказывает существенное влияние на многие свойства кристаллических тел. В частности, их присутствие в кристалле и способность к миграции обусловливают ионную электрическую проводимость и процессы массопереноса (диффузии) в кристаллической решетке (в бездефектном идеальном кристалле процесс массопереноса практически невозможен). В связи с этим присутствие точечных дефектов сильно ускоряет такие важные в технологии силикатов и тугоплавких неметаллических материалов процессы, как твердофазовые реакции, спекание, рекристаллизацию и т. д., скорость которых определяется скоростью диффузии материальных частиц. Образование дефектов по Шоттки приводит к возрастанию объема кристалла (кристалл как бы «распухает» за счет достраивания с поверхности атомами, удаляющимися из узлов решетки) и понижению его плотности (образование дефектов по Френкелю во всяком случае в первом приближении не приводит к изменению плотности).

2.5.3. Дислокации

Дислокации относятся к линейным дефектам решетки, т. е. к несовершенствам, охватывающим в кристалле область, протяженность которой в одном направлении значительно превосходит размер атомов или ионов. По характеру искажений решетки дислокации делятся в чистом виде на к р а е в ы е (л и н е й н ы е) и в и н т о в ы е. В реальных кристаллах дислокации часто представляют собой сочетание краевой и винтовой дислокаций. Такие дислокации называются с м е ш а н н ы м и. Дислокации являются источником внутренних напряжений в кристаллических телах, они создают даже в свободном от внешних нагрузок кристалле поле деформаций и напряжений.

Одним из основных понятий в теории дислокаций является понятие л и н и и д и с л о к а ц и и. Линией дислокации называется та воображаемая линия в кристалле, вдоль которой (в ее малой окрестности) концентрируются максимальные искажения решетки. Фактически при возникновении дислокации кристаллическая решетка остается неискаженной везде, за исключением области, непосредственно окружающей линию дислокации. Линия дислокации не обязательно должна быть прямой, а может иметь перегибы, ступени, т. е. любую форму. Особенность этой линии заключается в том, что она никогда не заканчивается (не обрывается) в кристалле, а выходит на его поверхность, замыкается на себя, образуя петлю, или замыкается на другие линии дислокации.

Краевая дислокация. Признаком краевой дислокации является наличие в одной части кристалла лишней («оборванной» или «недостроенной») атомной плоскости (полуплоскости или экстраплоскости), не имеющей продолжения в другой части кристалла (рис. 14, экстраплоскость указана стрелкой).

Образование краевой дислокации можно представить следующим образом. Допустим (рис. 15), что на кристалл действует сила P, вызывающая сдвиг одной его части относительно другой по определенной плоскости скольжения (mn). При этом сила сдвига недостаточно велика, чтобы вызвать одновременный разрыв всех вертикальных атомных плоскостей в решетке (что в пределе было бы равносильно срезу кристалла), а вызывает разрыв только некоторых плоскостей. Если рассмотреть только одну из них, то верхняя часть (FG) этой разорванной плоскости сместится в направлении приложения силы и останется недостроенной, а нижняя часть сомкнется с соседними плоскостями, лежащими в верхней части кристалла, образуя нормальные атомные плоскости. В результате этого в верхней части кристалла образуется лишняя полуплоскость (FG), не имеющая продолжения в нижней части кристалла, т. е. возникнет краевая дислокация (обозначается символом $\perp$), причем атомы, расположенные непосредственно над краем лишней полуплоскости (на рис. 15 в верхней части кристалла), испытывают

сжимающие, а расположенные под ней — растягивающие напряжения.

Максимальные искажения и напряжения в решетке концентрируются при наличии краевой дислокации вдоль края лишней атомной плоскости. Эта зона максимальных напряжений, ограниченная пунктирной линией на рис. 15, называется я д р о м д и с л о к а ц и и.

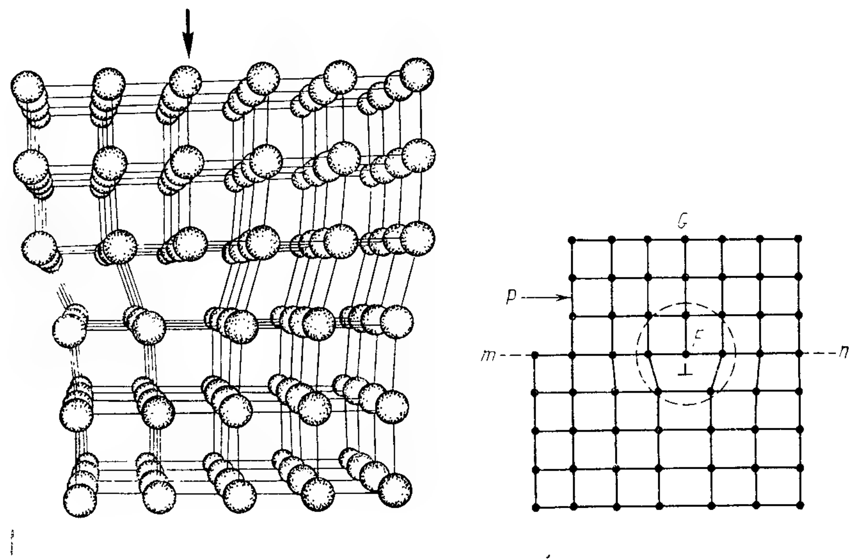


Рис. 14. Модель краевой дислокации в кристалле

Рис. 15. Схема образования краевой дислокации

Таким образом, линия краевой дислокации неограниченно простирается в плоскости скольжения вдоль края лишней атомной плоскости в направлении, перпендикулярном к направлению скольжения (направлению положения силы), т. е. линия дислокации проходит через точку F перпендикулярно плоскости рисунка. Другими словами, для чисто краевой дислокации линия дислокации перпендикулярна направлению приложения силы сдвига и направлению скольжения.

Винтовая дислокация. Признаком винтовой дислокации является превращение параллельных атомных плоскостей (в бездефектном кристалле) в единую атомную плоскость в виде геликоидальной поверхности (наподобие винтовой плоскости) и наличие на поверхности кристалла своеобразной дислокационной атомной ступеньки (уступа).

Схематическое изображение винтовой дислокации приведено на рис. 16. Ее образование можно представить себе, если мысленно сделать в кристалле разрез (по плоскости $ABCD$), а затем за счет силы P сдвинуть одну часть кристалла в этой плоскости по отно-

шению к другой части на одно межатомное расстояние вниз таким образом, чтобы один срезанный край каждой атомной плоскости решетки, перпендикулярный плоскости среза, совпал с другим срезанным краем нижележащей плоскости решетки. Срезанные поверхности могут быть таким образом соединены абсолютно точно, после чего невозможно распознать, по какой плоскости внутри кри-

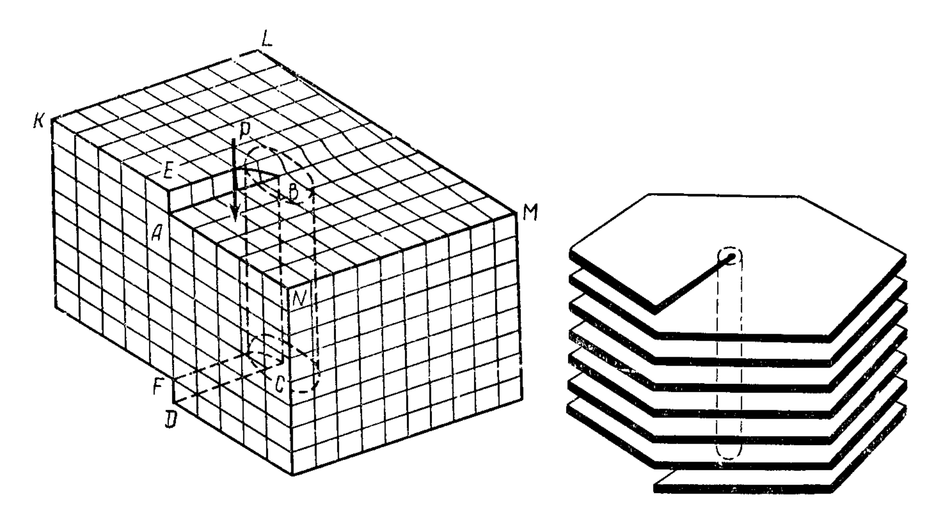


Рис. 16. Схема образования винтовой дислокации

Рис. 17. Схематическое изображение атомных плоскостей при винтовой дислокации

сталла был сделан разрез. Положение дислокации будет определяться только положением края секущей плоскости, в частности, в результате ее пересечения с поверхностью кристалла образуется атомная ступенька (ABE).

Максимальные скручивающие и сдвиговые искажения в решетке (ядро дислокации) будут концентрироваться в кристалле в области (ограниченной пунктирной линией на рис. 16), расположенной у основания ступеньки, а линией дислокации будет линия BC. Таким образом, для чисто винтовой дислокации ее линия параллельна направлению приложения силы P сдвига и направлению скольжения. Если мысленно поместить себя в узле решетки E (рис. 16) и обойти вокруг линии дислокации BC по контуру $EKLMNA$, то попадем в точку A, сместившись вниз на одно межатомное расстояние (в идеальном кристалле без винтовой дислокации попали бы снова в точку E), сделав еще один такой же оборот, сместимся вниз еще на одно межатомное расстояние и т. д. Другими словами, при наличии винтовой дислокации атомные плоскости решетки, как уже отмечалось, превращаются в подобие спиралевидной винтовой

поверхности, откуда и название — винтовая дислокация (рис. 17).

Вектор Бюргерса. Геометрической (качественной) и количественной характеристикой дислокаций является так называемый вектор Бюргерса.

Рассмотрим его построение для краевой дислокации (рис. 18). Возьмем в решетке какой-нибудь узел, например A, и отсчитаем от него в направлении против часовой стрелки определенное число

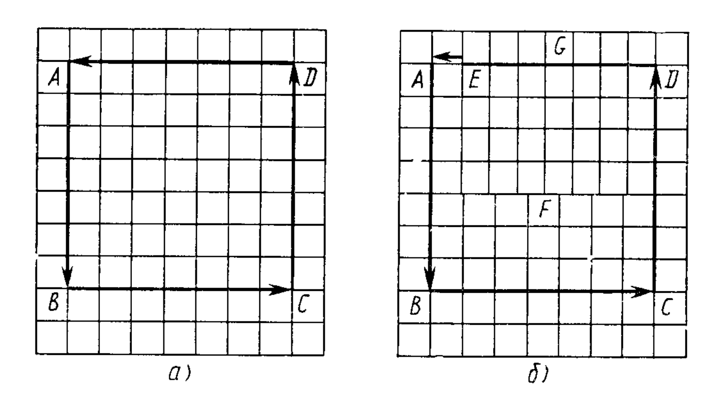


Рис. 18. Построение вектора Бюргерса при краевой дислокации:

а — идеальная решетка; *б* — решетка с краевой дислокацией

межатомных расстояний (например, семь) в одном кристаллографическом направлении (до узла B), затем такое же число межатомных расстояний в другом направлении (до узла C) и т. д., продолжая это до завершения полного оборота. Если в кристалле нет дислокаций, то в конечном итоге попадем в исходный узел A (полученный контур $ABCDA$ называется контуром Бюргерса). Если же в кристалле есть краевая дислокация, что равносильно наличию в одной его части лишней атомной плоскости (FG), то контур Бюргерса, построенный вокруг линии дислокации (проходящей через точку F) откладыванием в недеформированной части кристалла одинакового числа межатомных расстояний по разным кристаллографическим направлениям, окажется незамкнутым, поскольку попадем в точку E. Вектор EA, необходимый для замыкания контура Бюргерса, и является вектором Бюргерса. Аналогично можно построить контур Бюргерса и для винтовой дислокации, который будет равным высоте ступеньки AE (см. рис. 16).

Направление вектора Бюргерса определяет геометрию дислокации, т. е. ее характер: при чисто краевой дислокации вектор Бюргерса перпендикулярен, а при чисто винтовой параллелен линии дислокации. Для смешанной дислокации, имеющей как краевую,

так и винтовую составляющие, вектор Бюргерса направлен к линии дислокации под некоторым углом (не равным 90°). Величина вектора Бюргерса характеризует мощность дислокации, т. е. степень искажения решетки, поскольку энергия дислокации пропорциональна квадрату вектора Бюргерса. Вектор Бюргерса — величина, кратная параметру решетки, а его значение определяется кристаллографической структурой кристалла.

Плотность дислокаций и ее определение. Число дислокаций в кристалле оценивается их плотностью, под которой понимается число линий дислокаций, пересекающих единицу площади (1 см^2) в какой то части кристалла.

Практически это значение определяется путем подсчета числа так называемых ямок травления, образующихся в точках выхода линии дислокации, например на поверхность кристалла при химической обработке этой поверхности подходящим реагентом (травителем). При такой обработке кристалла растворение вещества происходит повсеместно, однако избыточная энергия деформации вблизи дислокации приводит к более быстрому растворению вещества в этом месте, вызывая образование углубления (ямки) у выхода каждой линии дислокации. В результате этого на поверхности грани кристалла возникают так называемые фигуры травления. Число ямок на единице площади подсчитывается под микроскопом.

Возможные значения плотности дислокаций простираются от $10^2...10^3$ см$^{-2}$ (т. е. 100...1000 дислокаций на 1 см^2) в наиболее совершенных кристаллах до $10^{11}...10^{12}$ см$^{-2}$ и более в сильно деформированных кристаллах. Обычно в кристаллах металлов плотность дислокаций достигает $10^6...10^8$ см$^{-2}$, в ионных кристаллах $10^4...10^8$ см$^{-2}$ и несколько меньше в кристаллах с ковалентной связью.

Причины образования дислокаций. Энергия активации процесса образования дислокаций составляет значительную величину порядка 10...100 эВ. Это означает, что не только при нормальной, но даже при температуре, близкой к температуре плавления, их равновесная концентрация должна быть очень мала. Однако, как уже указывалось, в реальных кристаллах плотность дислокаций достигает очень больших значений и редко бывает меньше $10^4...10^8$ см$^{-2}$. Отсюда следует, что дислокации относятся к неравновесным дефектам, при образовании которых энергия кристаллической решетки возрастает гораздо больше по сравнению с возрастанием за их счет энтропии и, следовательно, энергия Гиббса кристаллического тела увеличивается.

Энергия активации процесса возникновения дислокаций не может быть обеспечена тепловым колебанием атомов. Одной из главных причин их образования является действие на кристалл внешних механических напряжений, вызывающих в кристалле деформации сдвига, среза, изгиба и т. д. Обычным источником дислокаций являются, по-видимому, механические напряжения при росте кристаллов. Причиной образования дислокаций могут быть также термические напряжения в кристалле: при наличии перепада температур его различные участки расширяются неодинаково, уменьшение появляющихся при этом напряжений может происходить за

счет пластического течения с образованием дислокаций. По некоторым данным, источником образования дислокаций могут быть скопления вакансий. При охлаждении кристаллов в них может возникнуть пересыщение вакансиями, ассоциация которых приведет к образованию богатых вакансиями областей, которые могут замыкаться с образованием дислокационных петель, растущих по мере дальнейшего осаждения вакансий.

Свойства дислокаций. Прежде всего следует отметить, что дислокациям в кристалле условно приписывается определенный знак — положительный или отрицательный. Краевые дислокации, лишние атомные плоскости которых лежат в противоположных частях кристалла относительно плоскости скольжения, обозначаются разными знаками. Например, дислокациям (рис. 19), лишние атомные плоскости которых лежат выше плоскости скольжения *mn*, можно приписать знак плюс (или минус), тогда дислокациям с лишней атомной плоскостью, лежащей ниже плоскости *mn*, — знак минус (или плюс). Винтовые дислокации также разделяются на положительные и отрицательные или, иначе, на право- и левовращающиеся в зависимости от направления закручивания атомных плоскостей в кристалле — по или против часовой стрелки.

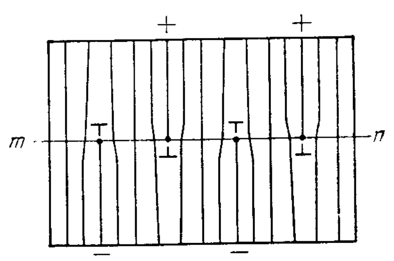


Рис. 19. Положительные и отрицательные краевые дислокации

Дислокации имеют способность взаимодействовать друг с другом, при этом поскольку каждая дислокация создает вокруг себя область упругих искажений — поле деформации, перекрывающееся с полями деформации соседних дислокаций, это взаимодействие может осуществляться на расстояниях. Дислокации одного и того же знака отталкиваются, а противоположных знаков притягиваются. Притяжение дислокаций может привести к их аннигиляции, т. е. взаимному уничтожению. Представим себе лежащие в одной плоскости скольжения две краевые дислокации противоположного знака, что равносильно наличию двух лишних атомных полуплоскостей, лежащих по обе стороны от плоскости скольжения. При их сближении эти полуплоскости могут выстроиться друг над другом, образуя нормальную атомную плоскость, что означает уничтожение дислокаций.

Одним из важных свойств дислокаций, оказывающих большое влияние на некоторые свойства кристаллов, является их способность к движению в решетке кристаллов и размножению в процессе этого движения.

Дислокации передвигаются в кристалле под влиянием внешних напряжений, например приложенных к кристаллу нагрузок. При этом важно отметить, что энергия активации процесса движения

дислокаций весьма невелика, поэтому дислокации способны перемещаться под действием очень небольших внешних сил (например, одиночная дислокация может перемещаться при напряжениях, меньших чем 1 Н/см^2).

Дислокации могут перемещаться двумя существенно разными способами: скольжением (консервативное движение) и переползанием (неконсервативное движение).

При движении скольжением линия дислокации перемещается в своей плоскости скольжения параллельно вектору Бюргерса. Схе-

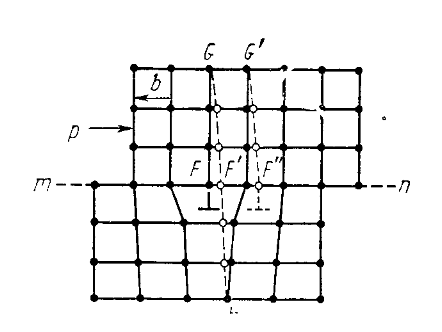


Рис. 20. Движение краевой дислокации скольжением

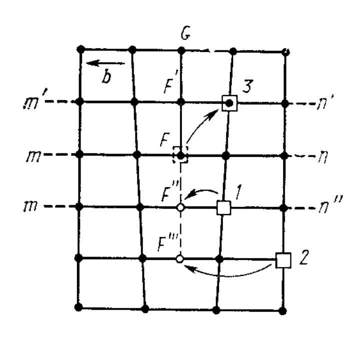


Рис. 21. Движение краевой дислокации переползанием

матически это движение для краевой дислокации иллюстрируется на рис. 20. Пусть в исходном состоянии кристалл имеет лишнюю полуплоскость GF. Под действием силы P разрывается соседняя плоскость $G'F'H$, нижняя ее часть смыкается с полуплоскостью GF, образуя нормальную плоскость GH, а верхняя часть, сместившись вправо, образует новую полуплоскость $G'F''$. Результатом этого будет перемещение линии краевой дислокации (проходящей через точки F и F'' перпендикулярно плоскости рисунка) в своей плоскости скольжения mn вправо параллельно вектору Бюргерса b. При подобном перемещении дислокации часть кристалла над плоскостью скольжения mn сдвигается на один период решетки (на величину вектора Бюргерса) по отношению к нижней части, что равносильно пластической деформации кристалла. Следует обратить внимание на то, что при описанном перемещении линии дислокации на одно межатомное расстояние смещение отдельных атомов оказывается малым по сравнению с величиной b (т. е. перемещения или переноса материальных частиц практически не происходит), чем и объясняется то, что подобная коллективная атомная перестройка, обеспечивающая движение дислокаций, может происходить под действием сравнительно небольших сил.

Иную физическую природу имеет движение дислокаций переползанием. При этом движении линия дислокации перемещается в направлении, перпендикулярном плоскости скольжения и вектору

Бюргерса, т. е. линия дислокации переходит из одной плоскости скольжения в другую. Схематически этот процесс можно представить следующим образом (рис. 21). Допустим, что в кристалле с краевой дислокацией линия дислокации проходит через точку F (FG — лишняя атомная полуплоскость). Предположим, что атом из регулярного узла решетки *1* перешел, оставляя в узле вакансию, в положение F'', как бы достраивая полуплоскость FG, другой атом из узла *2* перешел в положение F''' и т. д. Указанный процесс будет равносилен перемещению линии дислокации вниз перпендикулярно вектору Бюргерса из одной плоскости скольжения (mn) в другие ($m''n''$ и т. д.). Можно представить и обратный процесс. Атом из положения F на краю лишней полуплоскости переходит, оставляя там вакансию, в какой-либо незанятый узел решетки *3*, как бы укорачивая при этом полуплоскость FG. Это будет равносильно перемещению линии дислокации вверх из положения F в F', т. е. в другую плоскость скольжения ($m'n'$).

Из сказанного ясно, что движение дислокаций переползанием связано с массопереносом вещества — диффузией атомов (и соответственно вакансий) в решетке. Это требует дополнительной энергии активации, поэтому движение переползанием является более трудным, чем движение скольжения, осуществляется более медленно и только при сравнительно высоких температурах, обеспечивающих энергичное тепловое движение частиц. Из описанного механизма движения дислокаций переползанием следует, что подобное движение сопровождается образованием вакансий или, наоборот, их исчезновением, другими словами, дислокации могут являться источником или ловушкой («стоком») вакансий.

Винтовые дислокации могут передвигаться скольжением в направлении, перпендикулярном линии дислокации в плоскости скольжения или в направлении, перпендикулярном последней, но в противоположность краевым дислокациям не могут двигаться за счет диффузии атомов.

В реальных кристаллах обычно существуют препятствия различного характера, затрудняющие движение дислокаций. При встрече в процессе движения дислокации могут сливаться, образуя новую дислокацию (ее вектор Бюргерса равен сумме векторов Бюргерса исходных дислокаций), динамические свойства которой могут резко отличаться от свойств исходных дислокаций, в частности, она может оказаться не способной к легкому перемещению за счет скольжения (такая дислокация называется сидячей). Это объясняется тем, что плоскость скольжения, формально задаваемая линией дислокации и ее вектором Бюргерса, совпадает с некоторой кристаллографической плоскостью в кристалле. Однако далеко не всякая кристаллографическая плоскость является плоскостью легкого скольжения (набор системы плоскостей скольжения в кристалле определяется особенностями его структуры). Если при образовании новой дислокации ее линия оказывается в подобной плоскости, движение дислокации будет затруднено и она превратится в

сидячую дислокацию. Сидячая дислокация как бы блокирует движение других дислокаций, являясь стопором для их движения. Отсюда следует, что взаимодействие дислокаций может мешать процессу их движения.

Препятствием для движения дислокаций могут служить мелкодисперсные частицы другой фазы, как бы закрепляющие линию дислокации на ее отдельных участках. Эти частицы останавливают движение дислокаций и возле них может возникнуть их скопление. Возникающие в результате этого напряжения на головную дислокацию, задерживаемую частицей примеси, способны заставить ее выйти (переползти) из своей плоскости скольжения в плоскость над или под препятствием, где она может миновать препятствие.

Существует и еще одна причина, которая может затруднять движение дислокаций. Вблизи линии дислокации всегда существует область повышенной концентрации точечных дефектов — так называемая атмосфера Коттреля. В частности, при краевой дислокации над плоскостью скольжения со стороны лишней полуплоскости возникает избыточное число вакансий, а под плоскостью скольжения — избыточное содержание межузельных атомов. Линии дислокации, кроме того, представляют собой области повышенной концентрации примесных атомов в кристалле. Наличие «облака» примесных атомов вдоль линии дислокации блокирует ее, вследствие чего дислокация полностью затормаживается или движется, но очень медленно, вместе с окружающим ее облаком примесных атомов.

Одним из важных свойств дислокаций является их способность при движении к размножению. Возможным механизмом этого процесса является механизм Франка — Рида. Линия дислокации на своих концах закреплена (примесями, точками пересечения с поверхностью кристалла или с другими дислокациями). Когда к кристаллу прикладывается внешнее напряжение, линия дислокации, закрепленная в двух точках, начинает прогибаться и удлиняться с образованием петли, а ее концы вращаются вокруг точки закрепления. При превышении определенного значения напряжения образовавшаяся петля отрывается, образуя новую дислокацию, причем породившая ее старая дислокация остается. Этот процесс теоретически может повторяться бесконечно.

Влияние дислокаций на свойства кристаллических тел. Понятие о дислокациях было введено в 30-х годах XX в. Я. И. Френкелем, Д. И. Тейлором, Е. Орованом и др. Теория дислокаций, разрабатываемая впоследствии многими учеными, оказалась чрезвычайно плодотворной и позволила объяснить особенности многих важных свойств кристаллических тел и процессов с их участием. Теоретические предсказания, касающиеся влияния этого типа несовершенств решетки на свойства кристаллических тел, были блестяще подтверждены практически. Более того, в 50-х годах наличие в кристаллах дислокаций было доказано их непосредственным наблюдением. В частности, краевые дислокации в виде лишних атомных

плоскостей удалось наблюдать в кристаллах некоторых веществ под электронным микроскопом с большим разрешением (рис. 22). Следует отметить, что наблюдать линии дислокации в кристаллах можно и под обычным микроскопом, используя так называемый метод декорирования дислокаций. Посторонние атомы введенного в кристалл примесного вещества имеют тенденцию концентрироваться в дефектных областях кристалла и, в частности, у края оборванных плоскостей, т. е. вдоль линии краевой дислокации. Их скопления вдоль подобной декорированной атомами линии позволяет увидеть расположение дислокаций в кристалле.

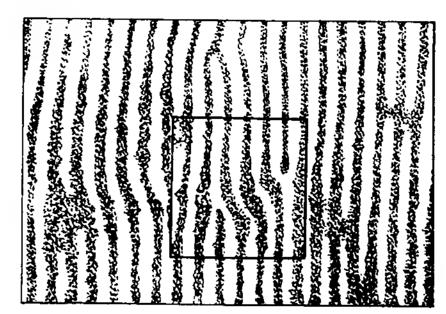


Рис. 22. Атомные плоскости в кристалле одного из соединений платины (рамкой выделена область, в которой атомные плоскости изогнуты из-за наличия дислокаций)

Одним из свойств, решающим образом зависящим от наличия дислокаций, является прочность кристаллических тел. Зная структуру и энергию химической связи между атомами в кристалле, можно рассчитать силу, необходимую для деформации и разрушения идеального (т. е. не содержащего дефектов) кристалла, т. е. его теоретическую прочность. Опыт показывает, что те напряжения, при которых происходят деформации и разрушение реальных монокристаллов, т. е. их реальная прочность, оказываются в $10^2 \ldots 10^4$ раз меньше рассчитанных теоретически. В настоящее время доказано, что причина высокой пластичности и пониженной прочности заключается в существовании в реальных кристаллах легко подвижных дефектов — дислокаций.

Чтобы в идеальном кристалле без дислокаций под влиянием внешней силы произошла пластическая деформация, т. е. сдвиг вдоль какой-то плоскости скольжения, необходим одновременно разрыв всех атомных плоскостей по всей плоскости скольжения. Для этого требуются большие усилия, что равносильно высокой прочности идеальных кристаллов. Иной механизм разрушения имеет место в реальных кристаллах, содержащих дислокации. Сущность его сводится к тому, что при наличии краевой дислокации сдвиг одной части кристалла по отношению к другой происходит не за счет одновременного разрыва всех атомных связей в плоскости скольжения, а путем постепенного (эстафетного) разрыва отдельных связей в ходе движения краевой дислокации скольжением, на что не требуется больших усилий. После того как начальные дислокации под влиянием небольших усилий начнут перемещаться, их движение ускоряется, число возрастает (размножение дислокаций), что приводит в конечном итоге к пластической деформа-

ции кристалла. Следствием указанного механизма разрушения является пониженная прочность реальных кристаллов по сравнению с идеальными.

Известно, что увеличение температуры повышает пластичность любого материала. Это влияние также во многом связано с поведением дислокаций: при увеличении температуры уменьшаются напряжения, необходимые для движения дислокаций, и, кроме того, облегчается их способность к движению переползанием в другие плоскости скольжения, в результате чего скольжение начинает происходить по многим плоскостям. В MgO, например, напряжение, необходимое для движения дислокаций по плоскости (100) при комнатной температуре, в 50 раз больше, чем по плоскости (110), а при 1000°C эта разница снижается до 2—3 раз.

Изменяя тем или иным образом число и свойства дислокаций, можно влиять на прочность кристаллических тел. Прежде всего можно предполагать, что кристаллы, имеющие минимальное число дислокаций, будут обладать повышенной прочностью. Действительно, так называемые *нитевидные кристаллы* («усы») некоторых веществ, свободные от дислокаций, испытывают при нагрузках лишь упругие деформации и в сотни, даже тысячи раз прочнее обычных кристаллов. Даже при повышенных температурах кристаллы без дислокаций не испытывают пластических деформаций. Прочность нитевидных кристаллов приближается к теоретической прочности порядка десятков тысяч МПа. Так, например, получены нитевидные кристаллы MgO диаметром 1...3 мкм с пределом прочности, приближающейся к $25 \cdot 10^3$ МПа. В настоящее время получены нитевидные кристаллы разнообразных соединений: металлов, графита, сульфидов, карборунда, оксидов (MgO, BeO, Al_2O_3 и пр.) и т. д. Получение сверхпрочных нитевидных кристаллов имеет большое промышленное значение. Армирование этими кристаллами других материалов позволяет получать высокопрочные конструкционные материалы, обладающие часто высокой огнеупорностью и химической стойкостью.

Однако получение кристаллов без дислокаций — не единственный путь упрочнения материалов. Оказывается, что повышенной прочностью обладают не только кристаллы без дислокаций, но и кристаллы с повышенной плотностью дислокаций. Например, давно известен метод упрочнения металлов за счет их механической обработки (ударные нагрузки) в холодном состоянии («наклеп» металлов). В результате пластической деформации при «наклепе» плотность дислокаций резко увеличивается, а прочность повышается. Это объясняется тем, что отрицательное влияние на прочность материала обусловливается не самим присутствием дислокаций, а их способностью к передвижению. Если эту способность каким-либо образом ограничить, прочность материала повысится.

Существует несколько возможностей торможения движения дислокаций. Одним из них является уже упомянутый способ увеличения плотности дислокаций в результате пластической деформации,

вызываемой механической обработкой данного материала. Этот метод основывается на том, что при увеличении числа дислокаций перемещение данной дислокации в плоскости скольжения, пронизанной многими другими дислокациями, сильно затруднено. Другим способом торможения движения дислокаций является их закрепление путем растворения в материале посторонних атомов (что используется, например, при легировании металлов) или введения мелких частиц другой фазы. В первом случае торможение объясняется тем, что растворимость и, следовательно, концентрация инородных атомов вблизи дислокаций всегда выше, чем в неискаженной части кристалла. Чтобы оторвать дислокацию от «облака» растворенных атомов, необходимо затратить определенную энергию. Поэтому для пластической деформации кристалла, в котором дислокации закреплены «облаками» растворенных атомов, требуются более высокие напряжения, что равнозначно упрочнению материала. Наличие мелкодисперсных частиц другой фазы в материале (например, карбида железа в железе) также тормозит движение дислокаций, ибо требует дополнительной энергии, чтобы дислокация при движении могла «прорваться» между частицами.

Следует отметить, что методы, основанные на торможении движения дислокаций, повышая прочность кристаллических тел, не позволяют, однако, приблизиться к теоретической прочности. Наиболее радикальным в этом отношении остаются методы получения бездефектных кристаллов, не содержащих дислокаций.

Для технологии производства различных материалов важным процессом, сильно зависящим от наличия в кристаллах дефектов типа дислокаций, является процесс роста кристаллов.

Теоретические расчеты показывают, что идеальный бездефектный кристалл может расти, например, из раствора или расплава с заметной скоростью только при очень больших пересыщениях (порядка 25...50%). Однако реальные кристаллы растут с достаточно большой скоростью даже при ничтожных (в тысячи и более раз меньших, чем рассчитанные теоретически) пересыщениях. В настоящее время это объясняется наличием в кристаллах винтовых дислокаций. Рассмотрим механизм роста идеального кристалла и кристалла, содержащего винтовую дислокацию.

Чтобы на грани идеального кристалла с параллельными атомными плоскостями мог образоваться новый атомный слой (что равносильно росту кристалла в направлении, перпендикулярном плоскости этой грани), на этой грани сначала должен образоваться стабильный двухмерный зародыш нового слоя в виде группы определенным образом ориентированных атомов, образующих ступеньку (рис. 23). Энергия активации этого процесса чрезвычайно велика, поэтому для образования зародыша нужна очень высокая степень пересыщения раствора или расплава, поскольку ниже определенного критического значения пересыщения (~25...50%) вероятность его возникновения чрезвычайно мала. После образования зародыша процесс застройки грани идет значительно легче:

4*

атомы из раствора адсорбируются на поверхности грани, диффундируют по ней и пристраиваются к образованной зародышем ступеньке, обеспечивая образование на грани нового полностью застроенного атомного слоя. Необходимо отметить, что для дальнейшего роста грани на возникшем атомном слое вновь должен образоваться зародыш нового слоя и так каждый раз, чтобы обеспечить слой за слоем рост идеального кристалла. Поскольку при низких

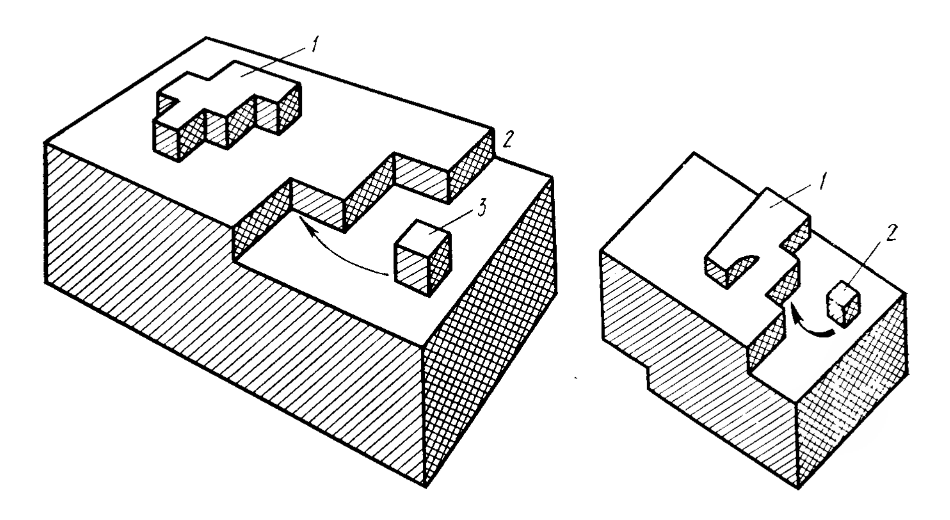


Рис. 23. Рост совершенного кристалла:

1 — двухмерный зародыш нового слоя; *2* — ступенька роста; *3* — отдельный атом, адсорбированный на поверхности грани кристалла

Рис. 24. Рост кристалла с винтовой дислокацией:

1 — дислокационная атомная ступенька; *2* — отдельный атом, адсорбированный на поверхности грани

пересыщениях вероятность образования зародышей ничтожно мала, то, если бы кристалл рос в этих условиях, его размеры существенно не изменились бы даже за все время существования Вселенной. Подобный механизм роста может реально реализоваться только при очень высоких пересыщениях.

Представим, что в кристалле есть винтовая дислокация, превращающая атомные плоскости в единую винтообразную поверхность, а выход которой на поверхность грани кристалла образует на ней своеобразную ступеньку. Роль этой ступеньки в процессе роста кристалла чрезвычайно велика, поскольку именно она становится зародышем нового атомного слоя. Рост кристалла при этом можно представить следующим образом (рис. 24). Атомы из раствора или расплава адсорбируются на грани кристалла, диффундируют по ней по направлению к ступеньке и располагаются вдоль нее, за счет чего последняя достраивается и начинает перемещаться вдоль по-

верхности грани. Поскольку один конец дислокации закреплен на поверхности кристалла в точке выхода линии дислокации, т. е. там, где заканчивается ступенька, последняя может перемещаться за счет пристраивающихся к ней атомов только путем вращения вокруг точки выхода линии дислокации наподобие стрелки часов. После одного полного оборота ступеньки на грани кристалла будет наращен один новый атомный слой. Очень важно отметить, что ступенька после этого не исчезнет, а сохранится, продолжая играть роль зародыша нового атомного слоя. За счет ее дальнейшего вращения на грань кристалла будут как бы последовательно навиваться новые атомные слои, обеспечивающие рост кристалла.

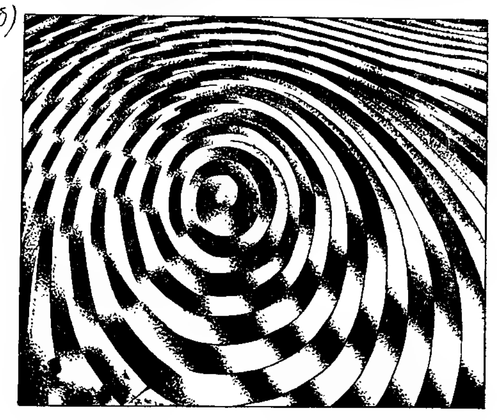


Рис. 25. Спиральная ступенька роста вокруг выхода винтовой дислокации на поверхности монокристалла карбида кремния (*а*) и ее интерференционное изображение (*б*) (увеличение ×90)

Таким образом, при дислокационном механизме роста нет необходимости в образовании на грани кристалла зародышей новых атомных слоев — энергоемком процессе, лимитирующем скорость роста идеального кристалла. Роль зародышей играет не исчезающая в процессе роста как бы самовоспроизводящаяся атомная ступенька. Поэтому подобный дислокационный механизм роста кристаллов действует даже при весьма малых пересыщениях, обеспечивая быстрый рост кристаллов.

Дислокационный механизм роста кристаллов приводит к образованию на растущей грани своеобразных спиралей или ступеней роста (рис. 25), которые могут быть выявлены методами электронной, фазовоконтрастной микроскопии и т. д.

Присутствие дефектов типа дислокаций влияет и на другие свойства кристаллических тел. Дислокации имеют повышенную

диффузионную проницаемость, поскольку каждая линия дислокации представляет собой путь, вдоль которого диффузия (массоперенос) происходит быстрее, чем через недеформированную решетку. Одна из причин этого заключается в том, что атомные перегруппировки в местах искаженного, относительно беспорядочного расположения атомов вблизи ядра дислокации могут происходить более часто и интенсивно. Как уже указывалось, движение дислокаций может сопровождаться образованием или, наоборот, исчезновением вакансий, что должно оказывать влияние на проводимость ионных кристаллов.

Контрольные вопросы

1. Приведите структурную характеристику тетраэдрической группы $[SiO_4]^{4-}$ и укажите характерные особенности ее свойств. Что такое кремнекислородный мотив или радикал в структуре силикатов и какое влияние оказывает он на структуру и свойства силикатов?

2. Опишите структурную классификацию силикатов по типу кремнекислородного мотива и приведите примеры минералов, относящихся к разным структурным группам.

3. В чем заключается особенность структуры простых и сложных оксидов металлов и какие структурные типы характерны для них? Опишите особенности структуры нормальных и обратных шпинелей и напишите их структурные формулы.

4. Каковы особенности структур боридов, карбидов, нитридов и силицидов?

5. Опишите типы нульмерных и одномерных дефектов в решетках кристаллических веществ и укажите, на какие их свойства они оказывают особенно большое влияние.

6. Каковы условия образования твердых растворов замещения и внедрения?

7. На конкретных примерах нестехиометрических соединений объясните сущность дефектов нестехиометрии, возможные способы сохранения электронейтральности решеток при возникновении подобных дефектов и влияние их на свойства кристаллических тел.

8. Каково принципиальное различие между структурой индивидуального химического соединения и твердого раствора и какие методы исследования позволяют выявить это различие?

9. Докажите, что загрязнение кристаллов небольшим количеством примесей является термодинамически выгодным и обеспечивает бóльшую стабильность систем.

10. Почему дефекты по Шоттки Френкелю относятся к термодинамически равновесным дефектам, в чем причина их образования и какие факторы оказывают влияние на их концентрацию в кристаллической решетке?

11. Что является структурным признаком наличия в кристаллической решетке краевой и винтовой дислокации и их качественной и количественной характеристикой?

12. Опишите причины образования и свойства дислокаций, методы определения их плотности и приведите значения этой плотности в совершенных и деформированных кристаллах.

ГЛАВА 3
РАСПЛАВЫ СИЛИКАТОВ И ДРУГИХ ТУГОПЛАВКИХ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

3.1. ПЛАВЛЕНИЕ. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

Как известно, ключевой операцией в производстве силикатных и других тугоплавких материалов является высокотемпературная обработка, в процессе которой исходные твердые вещества могут полностью (технология стекла, эмалей, глазури, плавленых цементов, огнеупоров, абразивов) или частично переходить в расплав (портландцементный клинкер, глиноземистый цемент, фарфор, фаянс, шамотные и динасовые огнеупоры и т. д.). Поэтому весьма важно познание природы расплавов силикатов и их свойств.

П л а в л е н и е — процесс перехода вещества из твердого состояния в жидкое, совершающийся под действием температуры. Плавление кристаллических веществ является фазовым превращением, обусловленным скачкообразным изменением их внутреннего строения и связанных с ним физико-химических свойств.

Из известных теорем классической термодинамики следует, что при равновесии между двумя состояниями вещества свободные энергии единицы массы вещества в обоих состояниях должны быть одинаковы. Отсюда условием равновесия между твердой и жидкой фазами должно быть равенство $G_{тв} = G_{ж}$. Графически такое состояние иллюстрирует рис. 26, из которого видно, что при температуре плавления кривые свободной энергии твердой и жидкой фаз пересекаются. Выше температуры плавления устойчиво жидкое состояние, ниже ее — твердое.

Плавление — эндотермический процесс, его характеризуют скрытой теплотой плавления, т. е. количеством теплоты, которое необходимо сообщить веществу, нагретому до температуры плавления, чтобы его расплавить. Эта теплота расходуется на преодоление сил взаимодействия атомов кристаллической решетки и характеризует разницу в энергии взаимодействия между частицами в твердом и жидком состояниях.

Температура плавления, являющаяся характеристикой кристалла, показывающей его устойчивость к тепловым воздействиям, должна находиться во взаимосвязи с энергией кристаллической ре-

шетки. Подтверждением наличия такой взаимосвязи могут служить данные, приведенные в табл. 11, из которых видно, что с увеличением энергии решетки температура плавления возрастает. Тип решетки, в которой кристаллизуется соединение, также оказывает влияние на температуру плавления. Симбатность энергии решетки и температуры плавления прослеживается лишь для соединений, кристаллизующихся в решетках какого-либо одного типа. Таким образом, при изучении превращения вещества из твердого состояния в жидкое нельзя не учитывать тонкую структуру вещества. Зависимости температур плавления от положения химических элементов, образующих рассматриваемые соединения, в периодической системе могут быть удовлетворительно объяснены лишь в связи со структурой вещества, определяемой характером межатомных и межмолекулярных связей.

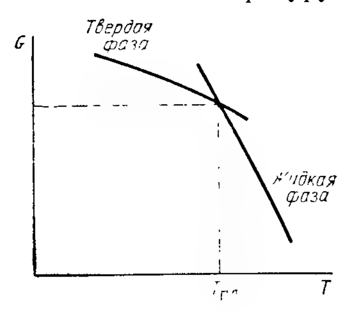


Рис. 26. Изменение свободной энергии в процессе плавления

Отсюда вытекает также и условие высокой температуры плавления кристаллических веществ: $T_{пл}=H_{пл}/S_{пл}$. Очевидно, что высоким $T_{пл}$ благоприятствует большое значение $H_{пл}$ и низкое $S_{пл}$. Большая энтальпия плавления $H_{пл}$ реализуется, когда энергия связи между структурными единицами в решетке кристалла велика, а низкая энтропия плавления $S_{пл}$ — когда имеет место простой механизм плавления. По А. Р. Уббелоде, тугоплавкие вещества должны иметь между атомами прочные ионные или ковалентные связи

Таблица 11. **Связь между энергией кристаллической решетки (E), ее типом и температурой плавления для некоторых тугоплавких соединеиий**

Соединение	E, кДж/моль	Температура плавления, °С	Тип решетки
BeO	5170	2530	Гексагоиальная
MgO	3939	2800	Кубическая
CaO	3528	2570	»
SrO	3314	2430	»
BaO	3130	1923	»
ZnO	4094	1975	Гексагональная
ZnS	3427	1850	»
ZnTe	2925	1238	Кубнческая

(чтобы энтальпия была высока) и простую структуру, причиной возрастания энтропии в которой является увеличение степени позиционного разупорядочения (чтобы энтропия $S_{пл}$ была низкой). Этим требованиям удовлетворяют прежде всего карбиды, бориды, нитриды, оксиды и их смеси. По данным Г. В. Самсонова, температура плавления этих веществ приведена на рис. 27. Несмотря на возрастающее использование в технике высоких температур карбидов, боридов и нитридов, доминирующее положение в технологии тугоплавких неметаллических материалов принадлежит оксидам, чему способствует, с одной стороны, их экономическая доступность, а с другой — возможность переработки в обычной среде. Среди же оксидов ведущую роль играют силикаты.

Плавление рассматривается с позиций молекулярно-кинетической теории как накопление в веществе вакансий. С повышением температуры возрастает амплитуда колебаний структурных элементов решетки вокруг положений равновесия. Когда амплитуда превысит среднее межатомное расстояние, ионы отрываются от кристаллического тела. С этого момента начинается переход вещества в новое агрегатное состояние — жидкость. В стадии предплавления имеет место сильное термическое расширение вещества, обусловленное большими амплитудами колебания структурных частиц и разрывом части химических связей. Для этой стадии характерно накопление вакансий в кристалле, содержание которых вблизи температуры плавления может достигать 1...2% (мас.). Появление вакансий приводит к необходимости перераспределения сил химической связи между оставшимися ионами, что является причиной возникновения сил отталкивания между катионами и анионами в соответствующих координационных сферах. Это вызывает дополнительное увеличение термического расширения кристалла вблизи температуры плавления, благодаря чему число слабых связей в решетке возрастает и кристалл становится все менее и менее твердым. Из-за склонности вакансий к флуктуационному слиянию при их скоплении образуются поверхности разрыва, отделяющие друг от друга отдельные атомные группировки — микроблоки. Это приводит к тому, что в момент плавления кристалла в расплав переходят не отдельные атомы, а их группировки.

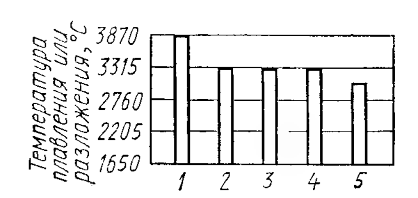


Рис. 27. Температура плавления или разложеиия материалов различных классов:

1 — карбиды; *2* — бориды; *3* — нитриды; *4* — металлы; *5* — оксиды

Если с повышением температуры химические связи в решетке ослабляются постепенно и равномерно, то кристалл также постепенно размягчается и превращается вначале в очень вязкую жидкость, структура которой близка к структуре исходного твердого тела. По мере увеличения температуры и продолжительности выдержки при ней степень структурирования расплава уменьшается, и он трансформируется в подвижную жидкость.

Если же с повышением температуры решетка сильно расширяется и химические связи в ней разрываются быстро и неравномерно, то в кристалле вблизи температуры плавления возникают хао-

тически расположенные микроучастки метастабильной жидкой фазы, которая при температурах, превышающих температуру плавления, переходит в легкоподвижную жидкость.

3.2. СТРОЕНИЕ РАСПЛАВОВ СИЛИКАТОВ

Высокая температура плавления силикатов и других оксидов, используемых в технологии неметаллических неорганических материалов самого разнообразного назначения, весьма осложняет исследование их строения в расплавленном состоянии. Эта причина сильно затруднила изучение расплавов силикатов по сравнению с другими жидкостями. Другим фактором, затрудняющим их изучение, является очень высокая вязкость, намного превышающая вязкость нормальных жидкостей, что обусловливает медленность достижения равновесия между расплавом и газовой фазой. Различия в вязкости расплавов силикатов и других жидкостей очень существенны (табл. 12). Однако к настоящему времени о природе силикатных расплавов, их строении и свойствах накоплена значительная информация, позволившая сформулировать ряд обобщающих положений и гипотез.

Таблица 12. **Вязкость силикатов и других неорганических веществ**

Вещество	Температура, °C	Вязкость, дПа·с
Вода	20	0,01
Сера	160	0,3
Медь	1550	0,02
Железо	1550	0,06
Техническое стекло	1400	$10^3 \dots 10^5$
Натриевый полевой шпат	1400	$10^4 \dots 10^5$
Калиевый полевой шпат	1400	$10^5 \dots 10^8$
Кварцевое стекло	2000	10^6

Расплавы — одна из форм жидкого состояния вещества, занимающего, как известно, промежуточное положение между твердым и газообразным состоянием. Поэтому все наиболее характерные особенности жидкого состояния должны учитываться при рассмотрении строения силикатных расплавов.

Согласно теории Ван-дер-Ваальса жидкости рассматривались как сильно сжатые газы, отличающиеся чрезвычайно малым расстоянием между частицами. Однако было доказано, что эти представления в какой-то мере действительны лишь для температур, близких к критической.

Если же охлаждать жидкости, то по мере приближения к температурам их кристаллизации они все больше и больше приобретают сходство с кристаллическими телами. Вблизи температуры плавления большинство жидкостей фактически имеет сходство с кристаллическим состоянием. Наиболее существенное отличие жидкостей от твердых тел заключается в разных закономерностях, определяющих расположение центров колебаний частиц, составляющих жидкость и кристаллы. В твердом теле средняя потенциальная энергия частиц больше их средней кинетической энергии, движение частиц весьма ограничено вследствие того, что межатомные силы удерживают частицы вблизи их равновесных состояний. Благодаря этому твердые тела характеризуются собственной формой и объемом. В жидких же телах средняя потенциальная и кинетическая энергии частиц примерно равны, силы связи между частицами неодинаковы, частицы гораздо более подвижны, вследствие чего жидкость имеет объем, но не имеет собственной формы.

Представления об определенной схожести жидкого и кристаллического состояния были впервые развиты Я. И. Френкелем. Они основаны на том, что изменение свойств жидкости, таких, как объем, теплоемкость, коэффициент сжимаемости и др., при ее отвердевании (кристаллизации), как правило, невелико. В частности, изменение объема при кристаллизации для большинства веществ составляет около 10%, т. е. расстояние между частицами при переходе от жидкости к кристаллу меняется всего приблизительно на 3%, следовательно, расположение частиц в жидкости в какой-то степени близко к их расположению в кристалле.

Таким образом, упорядоченное расположение частиц, свойственное кристаллическому твердому телу при переходе в жидкое состояние, утрачивается вблизи температуры плавления лишь частично, а следовательно, определенная упорядоченность в строении жидкостей сохраняется. Если для кристаллов закономерное расположение частиц обнаруживается на любых больших расстояниях (дальний порядок), то в жидкостях при отсутствии дальнего порядка может существовать ближний порядок, выражающийся в правильности расположения около каждой частицы частиц ближайшего ее окружения.

Наличие в жидкости частично пространственно-упорядоченного расположения частиц подтверждается экспериментальными данными, в частности экспериментами по рассеянию света, рентгеновского излучения, нейтронов и электронов. Как было показано В. И. Даниловым, рентгенограммы жидкости вблизи температуры кристаллизации обнаруживают определенное сходство с рентгенограммами кристаллов, отличаясь от них размытостью и меньшим значением дифракционных максимумов (рис. 28). Рассеяние рентгеновского излучения жидкостями и твердыми телами отлично от рассеяния их газами. Для газов характерно значительное рассеяние под малыми углами θ и постепенное ослабление по мере увеличения θ, а для жидкостей, наоборот, характерно отсутствие рассеяния под малыми углами.

Небольшая разница в удельных объемах жидкого и твердого состояния свидетельствует о небольшом различии межатомных расстояний в жидком и кристаллическом состояниях. Из изложенного следует, что основные силы связи между атомами (ионами) ве-

щества в жидком и кристаллическом состоянии должны быть аналогичны. И эта аналогия должна строиться на аналогии структурных группировок, содержащихся в кристаллических телах и их расплавах.

Эти особенности жидкостей были использованы при формировании представлений о строении жидкостей. Наибольшее признание получили модели строения жидкостей, предложенные в разные годы Д. Берналом, Я. И. Френкелем и Г. Стюартом. Согласно Д. Берналу, предложившему гипотезу бездефектной жидкости, жидкость имеет структуру, мало отличающуюся от геометрии кристалла, из которого она получена. Модель строения жидкостей, предложенная Я. И. Френкелем, называется квазикристаллической. Согласно этой модели жидкость, особенно вблизи температуры кристаллизации, рассматривается как искаженный кристалл, в котором утрачен дальний порядок, но сохранен ближний. Отличие строения жидкостей от кристаллов сводится, в сущности, к значительно большему числу дефектов структуры и в связи с этим к несколько меньшей энергии связи между атомами и их большой подвижности.

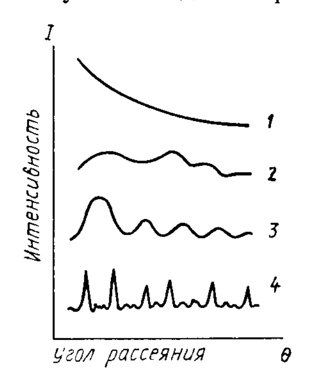


Рис. 28. Распределение интенсивности рассеяния рентгеновского излучения различными средами:
1 — газом; 2 — жидкостью; 3 — стеклом; 4 — кристаллом

Согласно гипотезе «роев или сиботаксисов», предложенной Г. Стюартом, в жидкости существуют агрегаты, называемые *сиботаксическими группами*, представляющими собой псевдокристаллические образования, строение которых приближается к строению соответствующих кристаллов, выделяющихся из жидкости при кристаллизации. Структуру сиботаксических групп можно рассматривать как сильнодеформированную, искаженную структуру кристаллов. Сиботаксические группы являются подвижными, динамическими агрегатами, которые разрушаются при движении и создаются вновь. Эти группы разделены областями беспорядочного расположения частиц, однако резких переходов между областями с частично упорядоченным и неупорядоченным расположением частиц не существует. Такие переходы осуществляются постепенно. Таким образом, согласно этой гипотезе жидкости представляют собой как бы микрогетерогенные системы (сиботаксические группы в совокупности с областями неупорядоченного состояния). Наличие сиботаксисов позволяет лучше объяснить сложные зависимости физико-химических свойств многих жидкостей от состава и температуры, поэтому эта гипотеза, несмотря на ее сложность по сравнению с двумя другими, приобрела в настоящее время наибольшее признание.

Строение силикатных расплавов рассматривается отдельными исследователями также с разных позиций. Большинство исследователей (О. А. Есин, О. Вейль и др.) считают, что расплавы силикатов представляют собой диссоциированную жидкость, в которой нет молекул свободных оксидов и недиссоциированных соединений, в них содержатся крупные полимерные анионы, состоящие из связанных друг с другом кремнекислородных тетраэдров, и катионы металлов. Таким образом, силикатный расплав — не что иное, как совокупность сложных кремнекислородных анионов и катионов металлов. Отсутствие в расплавах силикатов нейтральных замкнутых группировок атомов (подобных молекулам) подтверждается их высоким поверхностным натяжением (0,3...0,6 Дж/м^2): у типично молекулярных жидкостей поверхностное натяжение, по данным О. А. Есина, не превышает 0,02...0,01 Дж/м^2. Ионное строение расплавов подтверждается также их высокой электрической проводимостью.

Наиболее трудным в изучении состава силикатных расплавов является определение состава кремнекислородных комплексов. Размеры этих комплексов при определенной температуре зависят в основном от двух факторов: от атомарного отношения содержания в расплаве кислорода и кремния (O : Si) и от значения энергии связи других катионов (помимо Si и Al) с кислородом, отнесенной на одну связь катион — кислород.

С увеличением отношения O : Si, имеющим место при введении в состав расплава помимо кремнезема и глинозема оксидов других металлов, происходит дробление и уменьшение кремнекислородных комплексов. С уменьшением этого отношения, наоборот, все большее число кремнекислородных тетраэдров связывается через общие вершины. В расплаве кремнезема отношение O : Si = 2 имеет наименьшее возможное значение, что обеспечивает максимальное связывание кремнекислородных тетраэдров через общие вершины. При увеличении отношения O : Si комплексы начинают дробиться, благодаря чему в многокомпонентных силикатных расплавах могут присутствовать анионные комплексы различной степени сложности и конфигурации, напоминающие кремнекислородные мотивы решеток кристаллических силикатов. Это могут быть обрывки кремнекислородных цепочек, колец, лент, слоев, а также трехмерные пространственные комплексы наряду с одиночными кремнекислородными тетраэдрами $[SiO_4]^{4-}$. Следует отметить, что при наличии в расплаве наряду с Si^{4+} других катионов преимущественно с ковалентной связью (Al^{3+}, P^{5+}, B^{3+}), которые сами могут образовывать комплексы с O^{2-}, возможно объединение алюминий-, фосфор- и борсодержащих анионов с кремнекислородными с образованием сложных анионов.

На состав и размер кремнекислородных или других сложных анионов большое влияние оказывают и другие катионы, например Ca^{2+}, Mg^{2+}, Fe^{3+}, стремящиеся образовать с кислородом собственные координационные полиэдры. Чем больше энергия связи катион — кислород (т. е. чем больше заряд катиона и меньше его радиус и координационное число), тем больше анионов O^{2-} связывает-

ся с этим катионом и меньше с Si^{4+}. Чем меньше энергия связи, тем больше O^{2-} переходит от катиона к Si^{4+}. Установлено, что оксиды щелочных металлов, характеризующиеся меньшей энергией связи по сравнению с оксидами щелочно-земельных металлов, в большей мере деполимеризуют кремнекислородные анионы.

При изучении силикатных и алюмосиликатных расплавов, содержащих различные катионы, установлено, в частности, следующее. При наличии катиона Ca^{2+} в расплаве присутствуют анионы $[SiO_4]^{4-}$ и $[SiO_3]_n^{2-}$. Анион $[Si_2O_5]_m^{2-}$ в этом случае неустойчив и распадается. В присутствии Na^+ устойчив анион $[SiO_3]_n^{2-}$, но стабилен и анион $[Si_2O_5]_m^{2-}$. Ион Fe^{2+} вызывает разрушение всех кремнекислородных комплексов, малоустойчивым становится даже $[SiO_4]^{4-}$. Высокий электростатический потенциал ионов железа не благоприятствует и образованию сложных анионных комплексов алюмосиликатного типа.

Таким образом, в силикатном расплаве могут присутствовать анионы различной степени сложности. Число разрывов в кремнекислородной сетке увеличивается по мере роста концентрации оксидов щелочных и щелочно-земельных металлов. Анионные комплексы в этом случае представлены обрывками слоистых, ленточных и цепочечных кремнекислородных радикалов или просто тетраэдрами $[SiO_4]^{4-}$.

Помимо состава на строение расплавов, в частности на состав частиц, из которых они состоят, большое влияние оказывает температура. Согласно О. В. Мазурину, виды структурных преобразований в расплавах, происходящих при изменении температуры, сводятся к следующим основным типам:

1. Температурные флуктуации плотности. Этот вид неоднородности типичен для любых расплавов. По мере охлаждения интенсивность этих флуктуаций уменьшается пропорционально снижению температуры до тех пор, пока расплав сохраняется в метастабильном состоянии.

2. Изменение координации. Влияние состава на координацию ионов в расплаве изучено достаточно подробно, влияние же температуры на соотношение в расплаве одноименных атомов, находящихся в разных координационных состояниях по кислороду, даже качественно изучено крайне мало. В большинстве случаев следует ожидать уменьшения координационных чисел при росте температуры.

3. Образование и диссоциация структурных комплексов. Усиление тепловых колебаний ионов с увеличением температуры приводит к разрыву связей Si—O и дроблению комплексов. При понижении температуры, наоборот, происходит укрупнение комплексов, т. е. увеличение степени ассоциации.

Предполагается, что структурно указанные комплексы и катионы металлов образуют, особенно вблизи температуры кристаллизации, группы с частично упорядоченным строением, сходным со строением кристаллической фазы, выделяющейся из расплава.

Таким образом, температурный фактор определяет динамическую природу структурных составляющих расплава. Следует всегда иметь в виду, что там, где в определенный момент наблюдалась наибольшая правильность взаимной ориентации, в следующий момент может происходить деформация, приводящая постепенно к полному нарушению упорядоченного расположения частиц. Скорость взаимного перехода определяет и соотношение объемов упорядоченной и аморфной частей жидкости. Причем каждой температуре соответствует определенное соотношение этих объемов.

Рассмотренные представления в значительно большей степени, чем другие, подкрепляют теорию сиботаксических групп, которая, по-видимому, может рассматриваться как теория, наиболее пригодная для объяснения поведения и свойств силикатных расплавов.

3.3. СВОЙСТВА РАСПЛАВОВ СИЛИКАТОВ И ОКСИДОВ

Вязкость расплавов. На скорость высокотемпературных процессов синтеза разнообразных силикатных и тугоплавких неметаллических материалов определяющее влияние оказывают вязкость расплава и подвижность в нем различных ионов.

Скорость химических реакций, а также процессов кристаллизации зависит от скорости диффузии ионов в силикатном расплаве, которая находится в прямой зависимости от вязкости расплава: чем больше вязкость, тем меньше скорость диффузионных процессов и, следовательно, меньше скорость реакции и роста кристаллов. Снижение вязкости жидкой фазы позволяет увеличить скорость и процессов образования силикатных и оксидных соединений. Большое значение имеет вязкость жидкой фазы в процессе получения материалов путем спекания. При производстве стекла вязкость расплава определяет режим обработки материала практически на всех стадиях технологической схемы. Знание свойств расплавов позволяет правильно выбирать оптимальные параметры технологии большинства силикатных материалов.

Вязкость характеризует силу внутреннего трения жидкости и определяется уравнением Ньютона:

$$F = \eta \frac{v_1 - v_2}{x} S,$$

где F — приложенная сила; η — коэффициент пропорциональности (вязкость); v_1 — скорость движения первого слоя; v_2 — скорость движения второго слоя; x — расстояние между слоями; S — поверхность соприкосновения слоев. Из этого уравнения следует, что

$$\eta = \frac{F/S}{dv/dx},$$

где dv/dx — градиент скорости движения.

Экспериментально вязкость может быть определена методами, основанными на измерении силы, необходимой для движения одно-

го слоя жидкости относительно другого с заданной скоростью. Различные методы определения вязкости расплавов силикатов и оксидов сводятся к оценке перемещения погруженных в расплав тел, имеющих различную форму и обладающих различным характером движения.

На вязкость расплавов основное влияние оказывают два фактора: температура и состав расплава. С повышением температуры вязкость силикатных расплавов падает, при охлаждении — возрастает, причем температурная зависимость неодинакова для различных по составу расплавов.

Ю. М. Бутт и В. В. Тимашев отмечали определенные различия в значениях вязкости расплавов, формирующихся в процессе обжига портландцементных клинкеров различных составов. По их данным, в диапазоне температур 1200...1400°С, когда материал плавится и расплавы еще структурированы, вязкость составляет 3... 100 дПа·с. При достижении температур, при которых расплав становится истинно жидким ($t > 1450$°С), абсолютные значения вязкости клинкерных жидкостей составляют всего 0,3...3 дПа·с. Дальнейшее повышение температуры (перегрев расплава по отношению к температуре плавления) сопровождается небольшим изменением вязкости, что свидетельствует о разрушении практически всех комплексных анионов. При температурах порядка 1700 ... 1800°С вязкость клинкерных расплавов составляет 0,2 ... 1 дПа·с.

Зависимость вязкости расплавов от температуры в интервале температур, при которых расплавы малоструктурированы или не структурированы вообще, описывается экспоненциальным уравнением Френкеля

$$\eta = Ae^{\frac{E_\eta}{RT}},$$

где R — универсальная газовая постоянная; E_η — энергия активации; A — постоянная, рассчитываемая теоретически.

Однако для большинства реальных расплавов данная зависимость не дает удовлетворительного соответствия между расчетными и экспериментальными значениями вязкости. Это обусловлено тем, что из-за динамического характера состояния расплава вблизи температуры плавления или кристаллизации сильно возрастает степень ассоциации катион-кислородных, в первую очередь кремнекислородных группировок и значение E_η становится зависимым от температуры. Лучшее соответствие для определенных температурных интервалов и конкретных расплавов дают полуэмпирические соотношения, которые будут обсуждены при рассмотрении вязкости стеклообразующих расплавов.

Силикатные расплавы являются обычно многокомпонентными системами, состоящими из многих оксидов или оксидных соединений, взятых в различных соотношениях и доведенных до состояния плавления.

Зависимость вязкости расплавов силикатов от их состава весьма сложна и в большинстве случаев мало предсказуема. В целом наблюдается такая тенденция — увеличение содержания кремнезема и глинозема увеличивает вязкость.

Катион-модификаторы, разрушающие кремне- и алюмокислородные анионы, способствуют, как правило, уменьшению вязкости. Наиболее сильно понижают вязкость катионы щелочных металлов, в меньшей степени двухразрядные катионы. Обычно чем больше сила поля катиона, тем больше он сказывается на понижении вязкости, хотя имеется и немало отклонений от этого правила.

Для кинетики различных процессов, протекающих с участием расплавов, весьма важный фактор — подвижность структурных единиц расплава.

В расплавах, как и в твердых телах, основным видом теплового движения частиц является колебание их около положений равновесия, хотя они и не фиксированы строго. Можно считать, что частицы перемещаются по междоузлиям при непрерывном изменении положения самих узлов. Подвижность различных ионов в расплаве неодинакова, но каждый из них в жидкости перемещается значительно быстрее, чем в твердой фазе. На скорость перемещения (диффузии) ионов в расплаве оказывают влияние в основном два фактора: 1) прочность связи катиона с кислородом: чем прочнее связан катион с кислородом, тем он менее подвижен; 2) плотность расплава (геометрический фактор): чем плотнее структура расплава, тем меньше скорость диффузии, поскольку движущемуся иону необходимо преодолеть большее отталкивание при встрече с другими ионами. При этом важен также и размерный фактор: чем больше радиус иона, тем с меньшей скоростью перемещается он в плотном расплаве. Влияние этого фактора определяется природой расплава. Например, в расплавах с рыхлой структурой роль геометрического фактора невелика, в большей мере сказывается прочность связи катиона с анионом. В плотных расплавах, наоборот, решающее влияние оказывает геометрический фактор. Однако следует помнить, что отмеченное влияние прослеживается только в бинарных расплавах, в то время как в многокомпонентных расплавах оно становится значительно более сложным.

Связь между коэффициентом диффузии ионов и вязкостью расплава выражается соотношением $D\eta = \text{const}$, из которого следует, что с уменьшением вязкости коэффициент диффузии возрастает. В свою очередь коэффициент диффузии связан с подвижностью уравнением Нернста — Эйнштейна:

$$D = kTB,$$

где k — постоянная Больцмана; T — температура; B — подвижность ионов; D — коэффициент диффузии.

Выполненная О. А. Есиным с сотрудниками оценка коэффициентов диффузии катионов в шлаковых расплавах дала следующие результаты: $D_{Ca^{2+}}$ при температуре плавления примерно равен $(1...2)10^{-6}$ см^2/с, а коэффициент диффузии Al^{3+} и Si^{4+} в этих же

условиях составляет соответственно $4 \cdot 10^{-7}$ и $1,1 \cdot 10^{-7}$ см²/с. Следует отметить, что коэффициент диффузии Ca^{2+} и других катионов в расплаве в среднем на 3...4 порядка выше, чем в твердом кристаллическом теле. Чем больше температура расплава, тем выше и подвижность структурных единиц, его составляющих.

Поверхностное натяжение и смачивающая способность силикатных расплавов. Как уже было отмечено, в технологии силикатов в процессе переработки исходных сырьевых материалов при высоких температурах материал, как правило, переходит частично в расплавленное состояние. Это приводит к появлению границ раздела фаз разных типов: твердое — жидкость и жидкость — газ, причем твердое вещество, как правило, состоит из двух и более конкретных фаз. На границе раздела фаз атомы или молекулы находятся в особом состоянии, отличном от их состояния в объеме вещества. Это объясняется тем, что в отличие от атомов, находящихся внутри вещества, которые со всех сторон координированы (окружены) другими атомами и сила взаимодействия которых с соседними атомами компенсирована, атомы на поверхности окружены соседними только частично, вследствие чего часть их силы притяжения не компенсируется и не используется для связи с решеткой. Это приводит к тому, что поверхностные атомы обладают избытком свободной энергии. Полная поверхностная энергия E_s представляет собой сумму свободной поверхностной энергии σ_s и скрытой теплоты образования поверхности q:

$$E_s = \sigma_s + q.$$

Свободная (или удельная) поверхностная энергия характеризуется работой, затрачиваемой на увеличение поверхности на единицу площади.

Поскольку всякая система стремится к минимуму своей свободной энергии, то система, имеющая поверхность раздела, также стремится уменьшить поверхностную энергию, т. е. сократить величину поверхности. Это сокращение осуществляется за счет сил *поверхностного натяжения*, являющихся результатом действия сил поверхностной энергии. Поверхностным натяжением σ называется сила, действующая на единицу длины тангенциально к поверхности. Так как поверхностное натяжение определяется энергией, приходящейся на единицу площади, единицами его измерения является Дж/м² или Н/м.

В основу методов определения поверхностного натяжения расплавов положено измерение энергии и силы разрыва межмолекулярных связей. Такой подход реализован практически во всех наиболее часто используемых методах, к числу которых относятся метод отрыва капель, метод отрыва кольца или цилиндра и др. Все они предполагают разрыв жидкости по определенному сечению. При расчете σ используется соотношение $\Delta F = \sigma l$, где ΔF — масса капли или сила отрыва кольца от поверхности; l — периметр поверхности разрыва.

Следует отметить, что поверхностная энергия и поверхностное натяжение характеризуют межмолекулярные или межатомные силы на поверхности вещества: чем больше энергия межатомной связи, тем при прочих равных условиях больше поверхностное натяжение. Очевидно, что поверхностная энергия и поверхностное натяжение у твердых тел значительно больше, чем у жидкостей. У более тугоплавких веществ удельная поверхностная энергия выше, чем у легкоплавких.

Значения поверхностного натяжения у неорганических веществ варьируют в широких пределах: от сотых долей Дж/м² у воды до более 11 Дж/м² у алмаза. Для расплавов силикатов характерно довольно высокое поверхностное натяжение (0,2...0,3 Дж/м²), которое в 3—5 раз больше, чем у воды, и сравнимо с поверхностным натяжением расплавов металлов.

Основными параметрами, определяющими поверхностное натяжение расплавов, так же, как и вязкость, являются состав и температура. Однозначной зависимости между составом силикатных расплавов и их поверхностным натяжением не установлено. Экспериментальные данные свидетельствуют, что влияние отдельных оксидов на поверхностное натяжение силикатных расплавов неоднозначно и зависит от состава расплава.

Как уже отмечалось, увеличение энергии межионного взаимодействия должно приводить к повышению поверхностного натяжения расплавов. Действительно, с увеличением радиуса катионов в ряду $Li^+ \to Na^+ \to K^+$ поверхностное натяжение в расплавах стекол убывает. Наибольший вклад в поверхностное натяжение силикатных расплавов вносят оксиды элементов II группы периодической системы за некоторыми исключениями (например, Al_2O_3). По мере перехода к элементам III—IV групп значение поверхностного натяжения в среднем понижается.

С точностью, пригодной для практической цели, поверхностное натяжение силикатных расплавов в зависимости от химического состава может быть рассчитано по методу, предложенному А. А. Аппеном, полагавшему, что для этого расчета может быть применено правило аддитивности:

$$\sigma = \sum \gamma_1 \sigma_i, \tag{3}$$

где σ_i — парциальная молярная величина поверхностного натяжения, характерная для каждого оксида в расплаве; γ_1 — содержание оксида в молярных долях $(\gamma_1 + \gamma_2 + ... + \gamma_n = 1)$.

Следует отметить, что этот способ может быть использован лишь тогда, когда в состав расплава входят определенные оксиды, не относящиеся к числу поверхностно-активных.

Согласно А. А. Аппену, все оксиды по их влиянию на поверхностное натяжение силикатных расплавов можно разделить на три группы: поверхностно-неактивные, промежуточного характера и поверхностно-активные. В простой, приблизительно аддитивной зависимости от состава находится поверхностное натяжение расплавов,

образованных из оксидов I группы. В этом случае величина σ_i может быть вычислена по формуле (3) с точностью $\pm 2\%$. Необходимые для расчета данные можно использовать из справочной литературы.

Разделение компонентов на группы теоретически обосновано следующими соображениями. К первой группе относятся оксиды, не образующие дискретных комплексных анионов, но отличающиеся сравнительно высокой энергией связи Ме—О в координационных полиэдрах (MeO_n).

К третьей группе принадлежат оксиды, образующие разобщенные, дискретные комплексные анионы $(MeO_n)^{x-}$, внутри которых связи Ме—О наиболее сильны. Такие анионы, к числу которых принадлежат, например, CrO_4^{2-}, MnO_4^{2-}, WO_4^{2-}, SO_4^{2-}, VO_4^{2-}, сами по себе являются прочными структурными образованиями, взаимодействие же их друг с другом незначительно.

К оксидам второй группы относятся оксиды двоякой природы: во-первых, это оксиды с наиболее низкой энергией связи (K_2O, Pb_2O, Cs_2O). Во-вторых, это оксиды, образующие в силикатном расплаве комплексные дискретные анионы $(SbO_4)^{3-}$, $(BiO_4)^{3-}$, $(BO_4)^{5-}$ меньшей прочности, чем анионы, отнесенные к III группе.

Если расплавы содержат оксиды II и III групп, то простой расчет неосуществим. Эти оксиды, в особенности оксиды III группы, имея в жидком состоянии более низкую поверхностную энергию, стремятся сконцентрироваться на поверхности, образуя на ней устойчивый слой, отличный по составу от состава в объеме расплава, что приводит к резкому снижению поверхностного натяжения. Такие оксиды называют *поверхностно-активными*.

Температурный фактор весьма сильно сказывается на поверхностном натяжении, причем связь здесь однозначна: по мере повышения температуры поверхностное натяжение уменьшается, так как энергия межмолекулярного взаимодействия становится слабее. Следует, однако, иметь в виду, что поверхностное натяжение силикатных расплавов с ростом температуры уменьшается довольно мало, что подчеркивает особый характер их природы. По сравнению с другими жидкостями для расплавов силикатов температурный коэффициент поверхностного натяжения составляет всего лишь (2...6) $\cdot 10^{-5}$ Н/м·град, откуда следует, что повышение температуры примерно на 100°С приводит к понижению поверхностного натяжения силикатных расплавов примерно на 1%.

Поверхностное натяжение и связанная с ним *смачивающая способность* играют большую роль в технологии производства силикатных и родственных им тугоплавких неметаллических материалов.

Это свойство расплавов отражается на процессах варки и выработки стекла. Так, при варке стекла поверхностное натяжение определяет удаление пузырей из стекломассы — процесс осветления. При образовании пузырей в стекломассе скорость их роста, подъемная сила пузыря и скорость удаления из стекломассы в значительной степени зависят от значения поверхностного натяжения стекломассы на границе с газовой средой пузыря. Малое значение поверхностного натяжения стекла благоприятствует увеличению размера пузырей, а следовательно, их подъему и выходу из стекломассы, большое значение, наоборот, способствует их уменьшению.

Аналогичным образом при образовании в стекломассе неоднородностей, состав которых отличается от основного состава стекломассы, форма образующейся неоднородности будет зависеть от значения поверхностного натяжения на границе основной стекломассы и неоднородности. Если поверхностное натяжение неоднородности, например свили, больше поверхностного натяжения основной массы стекла, то свиль свертывается в клубок и это затрудняет ее растворение. Наоборот, если поверхностное натяжение основного стекла больше поверхностного натяжения стекла свили, то свиль растворяется в стекле, которое быстро становится однородным.

Силы поверхностного натяжения существенно влияют на процесс изготовления изделий из стекла.

При производстве листового стекла флоат-методом подготовленная к выработке стекломасса сливается на расплавленное олово. Под действием сил гидростатического напора, межфазного поверхностного натяжения и продольной силы вытягивания стекломасса растекается до равновесной толщины с образованием плоскопараллельного жидкопластичного слоя. При этом обеспечивается получение плоскопараллельной ленты стекла с огненнополированной высококачественной поверхностью. При формовании стекла этим методом силы межфазного поверхностного натяжения являются одним из главных действующих факторов.

Можно было бы привести еще ряд примеров из области выработки стекла, где очень многое зависит от поверхностного натяжения (вытягивание ленты стекла при помощи лодочки, формование стекловолокна, огневая полировка и др.).

В других областях технологии силикатов поверхностное натяжение проявляет себя в процессе высокотемпературного растворения и кристаллизации расплавов, о чем пойдет речь ниже.

Значение поверхностного натяжения на границе раздела фаз определяет такое важное свойство расплавов, как их смачивающую способность, проявляющуюся в частичном или полном растекании расплава по поверхности твердого тела. Способность к смачиванию характеризуют значением краевого угла смачивания или косинуса этого угла.

Если представить, что на поверхности твердого тела находится капля расплава, то в зависимости от природы расплава и твердого вещества можно зафиксировать два типичных состояния, которые иллюстрирует наглядно рис. 29. На границе раздела каждой из сосуществующих фаз возникает поверхностное натяжение $\sigma_{тж}$, $\sigma_{тг}$, $\sigma_{жг}$ (твердая фаза — жидкость, твердая фаза — газ, жидкость —

газ). Силы $\sigma_{тж}$, $\sigma_{тг}$ и $\sigma_{жг}$ направлены тангенциально к каждой границе раздела фаз, которые сходятся в точке A. **Краевым углом смачивания** называется угол, образуемый касательной к поверхности жидкой капли, проведенной из точки соприкосновения трех фаз — жидкой, твердой и газообразной — и замеренный в жидкой фазе. Этот угол обозначают θ. Он служит мерой смачивающей способности расплава. При значениях $\theta < 90°$, т. е. при остром угле, расплав смачивает твердую поверхность. При совершенном смачивании капля полностью растекается на поверхности твердого тела. При $\theta > 90°$, т. е. при тупом угле, расплав не смачивает твердое тело. При полном несмачивании поверхности раздела расплав собирается в капли сферической формы и $\theta = 180°$. Исходя из условия равновесия на границе трех фаз, которое описывается уравнением

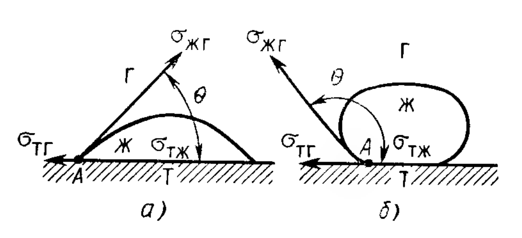


Рис. 29. Схема действия сил на границе раздела трех фаз — твердой (т), жидкой (ж) и газообразной (г):

а — расплав смачивает поверхность твердой фазы; *б* — расплав не смачивает поверхность твердой фазы

$$\sigma_{тг} = \sigma_{тж} + \sigma_{жг} \cos\theta,$$

может быть определен косинус угла:

$$\cos\theta = \frac{\sigma_{тг} - \sigma_{тж}}{\sigma_{жг}}.$$

Анализ этого выражения показывает, что смачивание жидкостью поверхности твердого тела тем лучше (угол θ меньше, а $\cos\theta$ больше), чем больше поверхностное натяжение на границе твердое тело — газ и меньше на границе твердое тело — жидкость и жидкость — газ. Если энергия поверхности раздела твердая фаза — жидкость велика, капля стремится принять форму шара, чтобы уменьшить поверхность соприкосновения этих фаз. Если же велика энергия поверхности раздела твердая фаза — газ, капля стремится растечься по возможно большей площади, чтобы устранить эту поверхность.

Для определения краевого угла смачивания используют несложную установку, принцип действия которой состоит в проектировании капли на экран и измерении угла на проекции капли.

Практическое значение явления смачивания определяется тем, что оно является первой стадией взаимодействия расплавов, как и прочих жидкостей, с поверхностью твердого тела. Смачивающая способность силикатных расплавов имеет решающее значение для процессов эмалирования и глазурования. Например, если по каким-то причинам (неудачный состав или неподходящая температура) расплав вместо равномерного покрытия будет формироваться в капли, надлежащее качество выпускаемой продукции обеспечить не удается.

Смачивание имеет большое значение не только для получения различных покрытий, к числу которых относятся эмали и глазури, но и различных спаев. Дело в том, что смачивание в большой мере определяет адгезию расплавов по отношению к различным твердым телам. Количественная связь между ними выражается уравнением Дюпре — Юнга:

$$W_а = \sigma + \sigma\cos\theta = \sigma(1 + \cos\theta)$$

или

$$W_а/\sigma = 1 + \cos\theta.$$

Из этого уравнения можно рассчитать работу адгезии $W_а$, если известны поверхностное натяжение расплава и краевой угол смачивания. Обе эти величины, как показано выше, сравнительно нетрудно определить экспериментально. Зная работу адгезии, можно успешно соединять с помощью расплава легкоплавких стекол разнородные материалы, в частности, осуществлять весьма широко используемую в электронной технике операцию спаивания металлов со стеклом и керамикой.

Смачивающая способность оказывает большое влияние на физико-химические процессы, происходящие при обжиге всех тех силикатных материалов, для которых свойственно формирование в процессе термообработки в силу эвтектических отношений как метастабильных, так и стабильных расплавов. Чем больше поверхность контакта между жидкой и твердой фазами в термообрабатываемом материале, тем легче и полнее завершаются химические и физико-химические процессы, обеспечивающие получение материала с нужными свойствами. Значение же этой поверхности контакта тем больше, чем лучше расплав смачивает твердую фазу.

При создании огнеупорных материалов для различных областей промышленности, например строительных материалов (получение стекла, керамики, цементов), черной и цветной металлургии, также необходимо учитывать явление смачивания. Причем приходится создавать для каждой технологии такие материалы, которые, находясь в контакте с металлом, клинкерной жидкостью или стекломассой, в наименьшей степени смачивались ими. Следует помнить, что от этого зависят не только срок службы огнеупоров, но и, например, как в стекловарении, качество синтезируемого материала.

3.4. РОЛЬ РАСПЛАВОВ В ТЕХНОЛОГИИ СИЛИКАТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Роль расплавов при производстве силикатных материалов весьма разнообразна. Определяющее значение имеют свойства силикатных расплавов для технологии стекла — продукта охлаждения расплавов без их кристаллизации. Более обстоятельно этот вопрос будет рассмотрен в разделе о стеклообразном состоянии ве-

щества. Совершенно очевидна громадная роль расплавов и для технологии различных материалов, получаемых путем их кристаллизации (плавленые огнеупоры, цементы, абразивы, монокристаллы различных оксидов, халькогенидов, галогенидов и т. д.). Вместе с тем необходимо отметить и то большое значение, которое принадлежит расплавам в технологии ряда основных многотоннажных продуктов силикатной технологии, где они являются той средой, в которой происходят многие реакции образования химических соединений, определяющих в конечном итоге свойства готовых изделий. Жидкая фаза во многом определяет и процессы спекания, т. е. уплотнения материала при обжиге многих силикатных изделий.

Можно привести много примеров из различных областей технологии силикатов, которые хорошо иллюстрируют роль расплавов в технологии силикатов.

1. При обжиге портландцементного клинкера во вращающихся печах жидкая фаза, появляющаяся в зоне спекания, полностью контролирует процесс формирования главного цементного минерала — трехкальцевого силиката — алита $3CaO \cdot SiO_2$.

Н. А. Торопов описывает процесс формирования цементного клинкера следующим образом. На первом этапе — этапе твердофазного спекания из сырьевой смеси, состоящей из карбоната кальция и глины, образуются три клинкерных минерала: $2CaO \cdot SiO_2$, $3CaO \cdot Al_2O_3$ и $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$. Трехкальциевый же силикат, отличающийся наиболее высокой абсолютной прочностью среди цементных минералов и быстротой ее нарастания, на этом этапе не формируется. Он образуется на втором этапе — этапе жидкофазного спекания цементного клинкера. На этом этапе происходит растворение избыточного оксида кальция и $2CaO \cdot SiO_2$ в клинкерной жидкости. В ней из ионов Ca^{2+}, O^{2-} и $[SiO_4]^{-4}$ образуется трехкальциевый силикат $3CaO \cdot SiO_2$. Значительно меньшая растворимость в клинкерной жидкости по сравнению с другими минералами быстро приводит к созданию расплавов, пересыщенных по отношению к трехкальциевому силикату, в результате чего он первым и выкристаллизовывается в этих условиях.

2. При производстве одного из наиболее важных огнеупорных материалов — динаса жидкая фаза также играет определяющую роль. Динас — кислый огнеупор, по составу примерно на 90% (мас.) состоящий из SiO_2 и 10% (мас.) CaO. В фазовом отношении представлен в основном тридимитом. Последний является более желательной фазой, чем другие полиморфные разновидности SiO_2, поскольку превращение его из высокотемпературной формы в низкотемпературную сопровождается значительно меньшим изменением объема, чем, например, при аналогичном превращении кварца, а это весьма важно при работе тридимита как футеровочного материала. Так как исходным материалом для производства динаса является кварц, его необходимо перевести при нагревании в тридимит. Этот процесс в твердой фазе идет очень медленно. Добавление же небольшой массы CaO приводит к появлению при сравнительно невысоких температурах (1430...1450°С) в полном соответствии с диаграммой состояния системы $CaO-SiO_2$ значительного содержания расплава. Нестабильной при таких температурах кварц хорошо растворяется в жидкой фазе и выделяет более стабильную в данных условиях форму кремнезема — тридимит.

3. При производстве фарфора основная фазовая составляющая этого материала — муллит формируется путем растворения кварца и продуктов разложения каолинита в полевошпатовом расплаве.

Таким образом, природа и свойства расплавов, формирующихся при высокотемпературной обработке сырьевых материалов при производстве различных силикатных материалов, имеют огромное практическое значение, давая возможность выбора оптимальных параметров технологического процесса и получения материалов с заранее заданными свойствами.

Контрольные вопросы

1. Какие факторы определяют абсолютное значение температуры плавления кристаллических веществ?
2. Опишите сущность существующих модельных представлений о строении жидкостей и, в частности, строении силикатных расплавов.
3. Как влияют температура и состав силикатных расплавов на их вязкость?
4. Что определяет величину поверхностного натяжения и смачивающей способности расплавов?
5. Как можно классифицировать оксиды по их влиянию на поверхностное натяжение?
6. Каким параметром и как можно охарактеризовать смачивающую способность расплавов?
7. Приведите примеры роли жидкой фазы при производстве силикатных материалов.

ГЛАВА 4

СИЛИКАТЫ И ДРУГИЕ СОЕДИНЕНИЯ В СТЕКЛООБРАЗНОМ СОСТОЯНИИ

4.1. ОСОБЕННОСТИ СТЕКЛООБРАЗНОГО СОСТОЯНИЯ

Наряду с кристаллическим состоянием для твердых веществ довольно распространенной формой существования является стеклообразное состояние. Для этого состояния вещества характерно наличие некоторых специфических физико-химических особенностей, выделяющих стеклообразные вещества среди других твердых тел.

К числу таких физико-химических особенностей относятся:

1) изотропность стеклообразных веществ, что означает независимость значений свойств от направления их измерения. Такая особенность стеклообразных веществ определяется их своеобразной структурой;

2) стеклообразное состояние характеризуется избыточным запасом внутренней энергии по сравнению с внутренней энергией того же вещества в кристаллическом состоянии. Как и изотропность, это свойство также определяется специфической структурой стеклообразных веществ, отличающихся от структуры кристаллов;

3) стекло отличается от кристаллических веществ поведением в процессе перехода из расплавленного в твердое состояние. В отличие от расплавов кристаллических веществ, для которых характерно резкое повышение вязкости при температуре кристаллизации и скачкообразный переход в твердое состояние, расплавы стекол при понижении температур делаются все более и более вязкими и в конце концов становятся механически твердым телом. Таким образом, процесс перехода из жидкого состояния в твердое стеклообразное совершается в более или менее широком интервале температур. Следует отметить, что переход из жидкого состояния в твердое является обратимым и может быть повторен при соблюдении определенных режимов множество раз;

4) весьма специфичным является и характер изменения свойств стекла в процессе рассматриваемого перехода. Физико-химические свойства стекол при переходе из расплавленного жидкого в твердое состояние изменяются непрерывно.

Графическая зависимость свойств стеклообразных веществ от температуры в диапазоне, отвечающем рассматриваемому переходу, изображена на рис. 30. На кривых *1* и *2* имеются три характерных участка, или области: участок (a—b и a'—b'), отвечающий низким температурам, где свойства изменяются прямолинейно с температурой, участок (c—d и c'—d'), отвечающий высоким температурам, с аналогичной прямолинейной зависимостью свойств от температуры, промежуточный (b—c и b'—c') участок с криволинейной зависимостью свойств от температуры. Точки перехода низкотемпературной и высокотемпературной областей в промежуточную обозначают t_g и t_f. Они являются весьма характерными для любых стеклообразующих веществ. t_g — температура, ниже которой стекло становится хрупким, а t_f — температура, выше которой в стекле проявляются свойства, типичные для жидкого состояния. Для обычных технических стекол t_g составляет примерно 420 ... 560°С, а t_f — 680 ... 700°С.

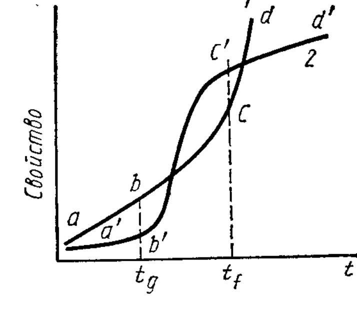


Рис. 30. Зависимость удельного объема *1* и теплосодержания *2* стекла от температуры

Весьма характерной для стекла является и сама область ограничения точками t_g и t_f, называемая часто а н о м а л ь н ы м и н т е р в а л о м. Внутри этого температурного интервала стекло существует в пластическом состоянии. В этой температурной области все свойства стекол непрерывно изменяются, в частности, такие свойства как плотность, показатель преломления, коэффициент расширения, вязкость, теплоемкость, энтальпия и др. Низкотемпературная точка t_g, ограничивающая рассматриваемую область, отвечает температуре стеклования. Для определения этой температуры на кривой температурной зависимости свойств выбирают два приблизительно прямолинейных участка выше и ниже области наиболее резкого изменения температурной зависимости свойств и экстраполируют их до пересечения друг с другом. Точка пересечения и принимается за t_g. Интервал температур между t_g и t_f, в котором осуществляется стеклование, называют также и н т е р в а л о м с т е к л о в а н и я. Этот интервал определяется в основном химической природой стекла и его тепловой историей. Для различных стекол интервал t_g—t_f колеблется в пределах от нескольких десятков до сотен градусов. Считается, что при температурах t_g и t_f вязкость стеклообразных веществ имеет строго фиксированные значения: 10^{13} Па·с при t_g и 10^9 Па·с при t_f. Следует, однако, отметить, что это не совсем так. О. В. Мазуриным показано, что реально наблюдаемые значения вязкости могут отклоняться от указанных значений примерно на полпорядка, в связи с чем, по его мнению, интервалом стеклования следует называть интервал температур, в котором происходит структурный гистерезис.

С учетом изложенных физико-химических особенностей стеклообразных веществ комиссией по научной терминологии АН СССР предложено следующее определение стекла:

стеклом называются все аморфные тела, получаемые путем переохлаждения расплава, независимо от их химического состава и температурной области затвердевания, и обладающие в результате постепенного увеличения вязкости механическими свойствами твердых тел, причем процесс перехода из жидкого состояния в стеклообразное должен быть обратимым.

Более лаконичное определение дано Американским обществом по испытаниям и материалам (ASTM): стекло — неорганический продукт плавления, охлажденный до твердого состояния без кристаллизации.

4.2. УСЛОВИЯ СТЕКЛООБРАЗОВАНИЯ

Принципиальное отличие при переходе вещества из расплавленного состояния в кристаллическое и стеклообразное заключается в следующем. Переход в кристаллическое состояние сопровождается скачкообразным изменением удельного объема, энтальпии, энтропии, вязкости и других свойств. При переходе же из расплавленного состояния в стеклообразное жидкость переохлаждается ниже точки фазового равновесия и ее свойства непрерывным образом изменяются с температурой.

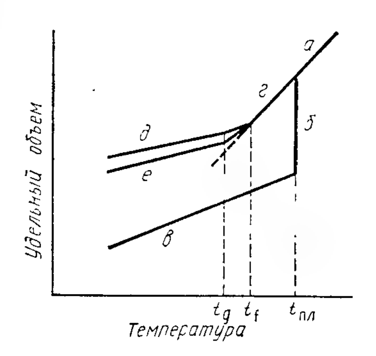


Рис. 31. Изменение удельных объемов в зависимости от температуры:

а — жидкости; *б* — кристаллизующейся жидкости; *в* — кристалла; *г* — переохлажденной жидкости; *д*, *е* — стекла при разной скорости охлаждения ($t_{пл}$ — температура плавления)

В этом можно убедиться путем анализа зависимости удельных объемов кристалла, жидкости и стекла от температуры (рис. 31). Характер изменения свойств жидкости при переходе ее в стеклообразное состояние объясняется следующим образом. По мере понижения температуры структура расплава непрерывно изменяется. При всех температурах $>t_g$ расплав успевает переходить в состояние, соответствующее минимуму свободной энергии при данной температуре. Дальнейшее понижение температуры приводит к уменьшению подвижности частиц из-за нарастания вязкости и увеличению времени релаксации структуры. Ниже t_g скорость установления структурного равновесия становится настолько малой, что расплав не успевает релаксировать к своему метастабильному состоянию. Происходит «замораживание» структуры, свойственной ей при более высоких температурах. При рассмотрении свойств некоторых стекол используют понятие фиктивной температуры. Она соответствует той температуре, при которой пересекаются кривые изменения объема стекла и переохлажденного расплава. Это понятие позволяет учесть, что охлаждение расплава с различной скоростью, обусловливающее различие во времени релаксации решетки, приводит к образованию стекол с различными структурами, которые эквивалентны строению расплава в разных точках на кривой изменения объема переохлаждения жидкости.

Таким образом, стеклование является релаксационным процессом, вследствие чего переход в стеклообразное состояние должен зависеть от скорости охлаждения. Имеется достаточно много экспериментальных данных, подтверждающих такую взаимосвязь.

Процесс стеклообразования определяется следующими факторами: 1) внутренними, зависящими от природы веществ, находящихся в расплавленном состоянии; эти факторы стеклования расплавов связаны со строением атомов, входящих в состав расплава, и характером сил взаимодействия между ними; 2) внешними, зависящими от условий термообработки. Наиболее общим условием перехода в стеклообразное состояние является возможность переохлаждения расплава до таких температур, при которых вязкость расплава становится достаточно большой, достигая значений порядка 10^{13} Па·с. Очевидно, что расплав перейдет в стеклообразное состояние, если в процессе охлаждения в нем не возникнет ни одного зародыша кристаллизации, что исключает процесс кристаллизации полностью.

Кристаллизация может быть подавлена полностью путем создания достаточно большой скорости охлаждения в температурном интервале зародышеобразования. Из экспериментальных данных может быть определена минимальная скорость охлаждения, необходимая для подавления кристаллизации.

Условия стеклообразования, определяемые природой исходных веществ. Технология стекла долгие годы была ориентирована на получение стеклообразных веществ при определенных, практически достижимых реальных параметрах. В большинстве работ по стеклообразованию ставилась задача выяснения особенностей состава и строения веществ, используемых в качестве основы для практического получения стекол. При этом наиболее обширные данные получены для оксидных стекол. В настоящее время наметилось по крайней мере два подхода к выработке критериев стеклообразования: химический (кристаллохимический) и термодинамический или энергетический.

Первые соображения об особенностях стеклобразующих веществ были высказаны норвежским кристаллохимиком В. М. Гольдшмидтом (1926). Он считал, что способность оксида образовывать стекло следует связывать с расположением ионов кислорода вокруг катиона, т. е. с характером координационного окружения. В. М. Гольдшмидт показал, что некоторые оксиды: SiO_2, GeO_2, P_2O_5 — в кристаллической структуре содержат четырехгранники и предложил считать эту особенность критерием способности к стеклообразованию. Поскольку координационное окружение, согласно

Л. Полингу, определяется отношением ионных радиусов $r_{Me}:r_{O^{2-}}$, количественным критерием способности оксида к стеклообразованию является значение отношений радиусов катиона и кислорода в пределах 0,2...0,4, т. е. как раз такое, которое соответствует координационному числу (К. Ч.) = 4.

Несколько позднее (1932) В. Захариассен показал, что не каждый оксид, имеющий отношение $r_{Me}:r_{O^{2-}}$ = 0,2 ... 0,4, может образовывать стекло. Так, у BeO отношение радиусов катиона и ионов кислорода обеспечивает К. Ч. = 4, тем не менее оксид бериллия не удается получить в стеклообразном состоянии. В связи с этим В. Захариассеном было сформулировано несколько новых дополнительных требований, необходимых для стеклообразования.

Исходное положение В. Захариассена сводилось к тому, что в стеклах, как и в кристаллах, атомы должны быть увязаны в единую трехмерную сетку. Она должна быть весьма близка к трехмерной пространственной решетке, характерной для кристаллических веществ, отличаясь лишь отсутствием строгой периодичности. Это выполняется тогда, когда координационное окружение в первой координационной сфере будет одинаковым в стекле и кристалле, а стало быть, будут одинаковыми и основные структурные элементы. Однако если в кристалле эти структурные элементы расположены так, что создают правильную трехмерную решетку, то в стекле угловые связи настолько искажаются, что периодичность расположения структурных элементов не выдерживается, и сетка становится хаотичной. Следует, однако, отметить, что энергия такой сетки сравнима с энергией, соответствующей кристаллической решетке.

Условия формирования такой беспорядочной сетки и соответственно критерии стеклообразования по В. Захариассену таковы:

1) каждый ион кислорода должен быть связан не более чем с двумя катионами;

2) координационное число окруженных ионами кислорода центральных катионов должно быть небольшим, не более 4;

3) кислородные многогранники могут связываться друг с другом через общие углы таким образом, что образуются трехмерные пространственные решетки;

4) каждый многогранник должен быть связан с другими по крайней мере тремя общими углами.

Эти правила позволили дифференцировать все простые оксиды на три группы: 1) нестеклообразующие; 2) стеклообразующие; 3) промежуточные. К первой группе относятся оксиды состава R_2O и RO, не удовлетворяющие критериям Захариассена. Ко второй группе относятся оксиды состава RO_2 и R_2O_5, в полной мере отвечающие рассмотренным критериям. Для оксидов типа R_2O_3 стеклообразование имеет место, если атомы кислорода формируют вокруг атома металла треугольники. Примером в этом отношении может служить B_2O_3.

Следует отметить, что по их роли в структуре стекла оксиды-нестеклообразователи делят на два типа: оксиды-модификаторы, видоизменяющие структурную сетку стекла, и промежуточные оксиды, которые сами по себе не способны образовывать стекло, однако обладающие такой способностью в сочетании с другими оксидами. Наиболее типичными представителями таких оксидов являются Al_2O_3 и BeO.

Понятия *стеклообразователь*, *промежуточный оксид* и *модификатор* разными исследователями определялись по различным критериям, характеризующим способность оксидов к стеклообразованию.

Разделение простых оксидов на три группы в зависимости от их способности к стеклообразованию была осуществлена и на основе различных энергетических характеристик ионов, участвующих в формировании стекла. Взаимосвязь некоторых из таких характеристик и склонность к стеклообразованию иллюстрирует табл. 13.

Таблица 13. Взаимосвязь некоторых кристаллохимических характеристик оксидов с их способностью к стеклообразованию

Вид оксидов	Катионы	К. Ч.	Ионный радиус, нм	Напряженность поля, z/r^2	Энергия диссоциации оксида, кДж/моль	Единичная сила связи, кДж/моль
Стеклообразователи	B^{3+}	3	0,020	75,0	1492	497
	P^{5+}	4	0,034	43,2	1852	465 ... 369
	Si^{4+}	4	0,041	23,8	1776	444
	Ge^{4+}	4	0,053	14,2	1806	452
	As^{5+}	5	0,047	22,6	1462	364 ... 293
Промежуточные	Be^{2+}	4	0,031	20,8	1048	264
	Al^{3+}	6	0,050	12,0	1328 ... 1684	222 ... 281
	Ti^{4+}	6	0,068	8,7	1823	309
	Zr^{4+}	8	0,080	6,3	2032	256
Модификаторы	Mg^{2+}	6	0,065	4,7	930	155
	Li^{+}	4	0,060	2,78	603	151
	Ca^{2+}	8	0,099	2,04	1077	134
	Na^{+}	6	0,095	1,11	503	84
	Ba^{2+}	8	0,135	1,10	1089	138
	K^{+}	8	0,133	0,57	482	54

Простейшая, хотя и не очень строгая, характеристика — это напряженность ионного поля катиона, определяемая как отношение z/r^2, где z — заряд иона; r — ионный радиус. Эта характеристика является мерой электростатической силы, с которой ион воздействует на соседние ионы. Анализ значений напряженности поля для разных ионов показывает, что стеклообразующим катионам присуща большая напряженность поля, тогда как модифицирующие ка-

тионы создают слабое поле. Ионам промежуточного характера присуща напряженность поля, значения которой являются средними между крайними значениями, характерными для оксидов-стеклообразователей и нестеклообразователей.

Примерно в таком же порядке, который определяется значением напряженности поля катиона, расположены оксиды по их стеклообразующей способности. Эта способность определяется силой отдельных связей, под которой подразумевают энергию диссоциации оксида, деленную на координационное число катиона. Для катионов с высоким зарядом и низким координационным числом это значение оказывается значительным и те оксиды, у которых сила связи превышает 335 кДж/моль, образуют однокомпонентные стекла. Оксиды с силой связи менее 250 кДж/моль являются модификаторами. Промежуточные оксиды имеют и промежуточные значения силы связи.

Иной подход к проблеме выявления наиболее характерных особенностей стеклообразующих веществ был намечен работой Стенворта, который пытался установить закон распределения элементов, оксиды которых могут переходить в стеклообразное состояние. В развитии этой работы Н. Винтер-Кляйн смогла сделать более широкие обобщения, не ограничив круг объектов выполненного ею анализа оксидными стеклами. Она показала, что из всех элементов периодической системы Д. И. Менделеева только элементы VI группы, минуя кристаллизацию, способны достичь температуры стеклования и образуют сетку стекла. Это кислород, сера, селен, теллур. При рассмотрении сложных стекол Н. Винтер-Кляйн констатировала следующее:

1) большинство известных стекол содержит один или несколько элементов VI группы;

2) редкие стекла, на которые это правило не распространяется, содержат один или несколько элементов VII группы;

3) компоненты сложных стекол, не принадлежащие к VI группе, обычно состоят по меньшей мере из элементов двух групп. Иначе говоря, только элементы VI группы могут образовывать сложную стеклообразную сетку без участия элементов других групп.

Исходя из изложенного, Н. Винтер-Кляйн сделала вывод, что внешняя электронная конфигурация элементов, образующих стекло или принимающих активное участие в образовании последнего, будет следующая:

VI группа: O, Si, Se Te — s^2p^4;
V группа: N, P, As, Sb, Bi — s^2p^3;
IV группа: C, S, Ge, Sn, Pb — s^2p^2;
III группа: B, Al, Ga, In, Tl — s^2p.

Из этого следует, что образование структурной сетки стекла прежде всего зависит от образования межатомных связей, осуществляемых посредством p-электронов. Наиболее ярко эта способность выражена у элементов VI группы — s^2p^4. Далее идут элементы, способность которых образовывать стеклообразную сетку зависит не только от числа их собственных p-электронов, но и от числа p-электронов, которыми располагают все другие элементы, входящие в сетку. К их числу приадлежат элементы, располагающие 1, 2, 3, 4 или 5 p-электронами, т. е. элементы III, IV, VI и VII групп. Наконец, элементы, не имеющие ни одного внешнего p-электрона, в своем обычном состоянии не могут участвовать в образовании сетки, они входят в нее лишь в возбужденном состоянии, изменяющем структуру их внешней электронной оболочки. Это элементы, принадлежащие к I и II группам, или переходные элементы.

Принципиальным в работе Н. Винтер-Кляйн является то, что понятие стеклообразующий элемент или оксид заменяется понятием стеклообразующей связи, осуществляемой p-электронами. Закономерности, определяющие образование химических связей, таким образом выдвигаются на передний план в проблеме стеклообразования.

В. Ф. Кокорина считает, что необходимыми и достаточными условиями стеклообразования или основными особенностями стеклообразного состояния являются следующие:

1) наличие в структуре локализованных парноэлектронных связей;

2) построение основной структурной сетки из бесконечных полимерных комплексов;

3) соединение соседних комплексов только через одну мостиковую связь.

В соответствии с этими положениями под стеклообразующей структурой понимается структура из бесконечных одно-, двух- и трехмерных комплексов, увязанных локализованными парноэлектронными связями.

Скорость охлаждения как фактор, определяющий стеклообразование. Как было показано, стеклование является релаксационным процессом, вследствие чего реализация процесса стеклования во многом зависит от скорости охлаждения. Многочисленные экспериментальные данные подтверждают это положение. Так, например, некоторыми исследователями показана возможность существенного расширения областей стеклообразования в пределах одной конкретной системы по мере увеличения скоростей охлаждения.

Характерным примером является получение в аморфном (стекловидном) состоянии путем закалки из жидкого состояния многих чистых элементов — как металлоидных (Ge, Te, Si, Bi, Sb, As), так и типично металлических (Al, V, Cr, Fe, Ni, Pd, Zr, Hf, Mo, Re, Nb, Ta, W). Однако следует иметь в виду, что перевод монометаллических расплавов в стеклообразное состояние очень труден. Например, чистый никель удалось зафиксировать в стеклообразном состоянии только при экстремально больших скоростях охлаждения (около 10^{10} К/с). Сплавление элементов друг с другом, особенно металлов с металлоидами, значительно облегчает процесс стеклообразования. В настоящее время известно свыше двухсот двойных и более сложных систем, в которых при скоростной закалке из

жидкого состояния фиксируется стеклообразная фаза. На конечный результат, т. е. образование стекла, влияют характер межатомной связи, особенности атомной структуры компонентов, тип диаграммы состояния, которую они образуют.

И. С. Мирошниченко считает, что необходимым условием образования металлических стекол является:

1) наличие в системе эвтектики с низкой температурой плавления, так называемой глубокой эвтектики; анализ экспериментальных данных показывает, что стекла действительно чаще всего образуются в области эвтектики, хотя имеется и немало исключений;

2) различие в размерах атомов должны, по-видимому, способствовать переходу сплава в стекловидное состояние;

3) концентрация валентных электронов 2 эл/атом благоприятствует стеклообразованию;

4) в сплавах переходный металл — металлоид стеклообразное состояние чаще всего реализуется при содержании металлоидных атомов 15...20%.

Таким образом, условия стеклообразования весьма сложны и разнообразны. С одной стороны, они включают требования к самому веществу, в частности к электронному строению атомов и характеру сил взаимодействия между ними. С другой стороны, включает требования к технологическому процессу превращения исходного вещества в стекло, главным из которых является создание в процессе охлаждения расплавов условий, исключающих кристаллизацию. Поскольку скорость образования зародышей кристаллизации не бесконечна, увеличение скоростей охлаждения становится фактором, ответственным за реализацию потенциальных возможностей, заложенных составом и строением вещества, обеспечивающих превращение последнего в стеклообразное состояние.

4.3. ОСНОВНЫЕ РАЗНОВИДНОСТИ СТЕКОЛ

Прогресс в развитии экспериментальной техники, создавший реальные возможности достижения скоростей охлаждения порядка 10^{10} К/с, привел к резкому расширению разновидностей стекловидных материалов. Этому же способствовало и освоение отечественной промышленностью производства соединений редких и рассеянных элементов. В настоящее время в стеклоделии используется более 70 элементов периодической системы Д. И. Менделеева. Весьма разнообразны практически используемые стекла и по вещественному составу.

А. А. Аппен разделяет неорганические стекла на несколько типов: элементарные, оксидные, галогенидные, халькогенидные и смешанные.

Элементарными называются стекла, состоящие из атомов одного элемента. При обычных условиях в стеклообразном состоянии можно получить серу, селен, мышьяк, фосфор. При скоростной

закалке расплава этот перечень существенно расширяется особенно за счет монометаллических стекол.

Наиболее распространенным и практически значимым классом стекол являются оксидные стекла. Основным параметром, который используется в качестве классификационной основы, является природа стеклообразующего оксида. Уже было показано, что типичными стеклообразователями являются B_2O_3, SiO_2, GeO_2, P_2O_5, а также оксиды As_2O_3, Sb_2O_3, TeO_2, которые переходят в стеклообразное состояние при быстром охлаждении.

В связи с этим выделяют классы силикатных, боратных, фосфатных, германатных, теллуритных, ванадатных и других стекол. Каждый из классов в свою очередь подразделяется на группы в зависимости от природы представленных в составе стекла оксидов типа Me_2O_3, MeO_2, Me_2O_5, MeO_3, многие из которых в чистом виде не стеклуются, однако в комбинации с типичными стеклообразователями могут служить основой самостоятельных классов стекол.

Главенствующие позиции занимают силикатные стекла, с которыми по распространенности в быту и технике не могут сравниться никакие другие классы стекол. Это обусловлено весьма благоприятным сочетанием разнообразных технических характеристик силикатных стекол со сравнительной простотой их промышленного производства. Как правило, силикатные стекла имеют многокомпонентный состав, причем стекла, получившие наиболее широкое распространение в быту и технике, обычно не содержат малодоступных и дорогостоящих компонентов.

В табл. 14 указан состав трех важнейших типов силикатных стекол.

Таблица 14. Состав важнейших промышленных силикатных стекол

Компоненты	Состав, % (мас.)		
	натриево-кальциевое силикатное стекло	боросиликатное жаростойкое стекло	свинцовое стекло
SiO_2	70 ... 74	80,5	56 ... 58
B_2O_3	0 ... 0,2	12	—
Al_2O_3	0,5 ... 2,0	2	0 ... 1
MgO	0,4	—	—
CaO	5 ... 10	—	—
Na_2O	12 ... 17	4,5	12 ... 13
PbO	—	—	30

Первое из них — обычное бытовое стекло, используемое в жилых и промышленных зданиях, второе — для изготовления химико-лабораторной посуды, третье — основа хрусталя.

Из однокомпонентных оксидных стекол ведущую роль играет стекло на основе кремнезема — кварцевое стекло. Это единствен-

ное однокомпонентное стекло, выпускаемое в промышленных масштабах. Оно характеризуется сочетанием многих исключительно ценных физико-химических и технических свойств: огнеупорностью, высокой оптической прозрачностью в ультрафиолетовом, видимом, инфракрасном и радиочастотном диапазоне, химической стойкостью и высокой термостойкостью, чрезвычайно высокими электроизоляционными свойствами.

В последние десятилетия существенно расширились области использования другой группы стекол — халькогенидных, под которыми понимают стекла, где роль кислорода играют его аналоги по периодической системе — S, Se или Te, т. е. стекла на основе сульфидов, селенидов, теллуридов. В качестве стеклообразователей в них выступают селениды мышьяка, германия, фосфора (As_2Se_3, GeS_2, P_2Se_3) и сульфиды мышьяка и германия (As_2S_3, GeS_2). Халькогенидные стекла непрозрачны для видимого света, но отличаются прозрачностью в широкой инфракрасной области спектра. Они обладают электронной проводимостью, свойственной полупроводникам. Это делает оправданным их использование в решении различных прикладных задач.

Группа галогенидных стекол включает фторбериллатные стекла, основным стеклообразующим веществом является BeF_2, кристаллохимическое сходство которого с SiO_2 было показано В. М. Гольдшмидтом, предложившим метод моделирования силикатных систем. Стеклообразователями являются и некоторые другие галогениды типа MeF_2, в частности $ZnCl_2$. Практического применения этот класс стекол до сих пор не получил.

Смешанные стекла синтезируются из смесей стеклообразующих соединений различных типов — оксидов и галогенидов, оксидов и халькогенидов, халькогенидов и галогенидов. Практический интерес в этой группе стекол представляют фторфосфатные стекла, обладающие ценными оптическими свойствами.

4.4. СТРОЕНИЕ СТЕКЛА

К настоящему времени по проблеме строения стекла опубликовано очень много работ. Это объясняется, с одной стороны, той определяющей ролью, которую играет строение твердых веществ, в том числе и стеклообразных, в формировании их свойств, а с другой стороны, отсутствием в арсенале исследователей таких методов анализа, которые могли бы подобно рентгеноструктурному анализу в приложении к кристаллическим веществам дать однозначный ответ о строении стекла.

Результаты различных методов структурного анализа можно удовлетворительно объяснить на современном этапе с различных точек зрения. Это привело к появлению различных гипотез строения стекла. Наибольшее признание получили гипотезы, представленные акад. А. А. Лебедевым (кристаллитная гипотеза) и В. Захариассеном (структурно-координационная гипотеза непрерывной сетки).

Теория аморфной непрерывной структуры, или структурно-координационная гипотеза Захариассена—Уоррена. Основываясь на сформулированных им критериях стеклообразующих веществ, В. Захариассен высказал положение, согласно которому атомы в стекле, так же как и в кристалле, должны образовывать непрерывную трехмерную решетку. Однако эта решетка в отличие от

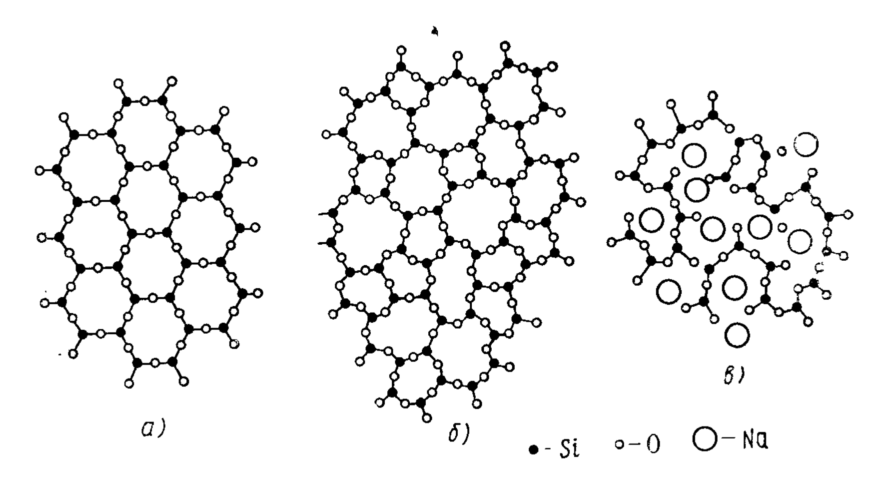


Рис. 32. Схема структурных решеток:

а — кристаллического кремиезема; *б* — кварцевого стекла; *в* — натрий-силикатного стекла

решетки кристалла несимметрична и непериодична, вследствие чего внутренняя энергия стекла больше внутренней энергии кристалла, хотя для труднокристаллизующихся веществ эта разница невелика. Катионокислородные полиэдры, составляющие такую трехмерную решетку стекла, не отличаются от таковых в кристаллическом веществе того же состава. Например, структура кварцевого стекла построена, как и структура кристаллического кварца, из связанных друг с другом тетраэдров $[SiO_4]^{4-}$. Связывание отдельных кремнекислородных тетраэдров в объемную сетку, как и в кварце, происходит только по углам тетраэдров через «мостиковые» анионы кислорода.

Как видно из рис. 32, *а*, в кристаллической решетке кварца ориентация кремнекислородных тетраэдров относительно друг друга является строго закономерной. В структуре стеклообразного кремнезема (рис. 32, *б*) одни кремнекислородные тетраэдры повернуты относительно других произвольно. Угол связи атомов кислорода с центральными атомами кремния меняется от одного атома кислорода к другому. В итоге уже на расстояниях больших, чем

примерно два межатомных расстояния, взаимное расположение тетраэдров оказывается произвольным, беспорядочным, хотя в целом они все вместе образуют непрерывную трехмерную атомную постройку.

В развитие теории В. Захариассена Б. Уорреном были разработаны представления о строении двух- и трехкомпонентных стекол. Стекла более сложного состава, в которых присутствуют кроме кремния и другие катионы (Na^+, K^+, Ca^{2+} и т. д.), также имеют каркасное строение, причем основной строительной единицей каркаса являются, как и в кварцевом стекле, кремнекислородные тетраэдры. Этот каркас простирается во все стороны и может разрастаться до сколь угодно большой величины. Взаимное расположение кремнекислородных тетраэдров не подчиняется законам симметрии. Катионы металлов, не способные имитировать кремний, например ионы Ca^{2+}, Na^+, располагаются в промежутках между кремнекислородными тетраэдрами. Распределение в каркасе этих катионов, как видно из рис. 32, *в*, подчиняется лишь законам статистики. Таким образом, при известном сходстве строения стекол и кристаллических веществ имеют место и существенные отличия.

Сходство между структурами кристаллических и стеклообразных силикатов заключается в существовании в обоих состояниях непрерывного кремнеземного каркаса и в координационном принципе расположения ионов относительно друг друга.

Основные же различия между структурой стекла и кристалла следующие:

1) в кристалле кремнекислородный каркас построен по определенным законам симметрии, в стекле — беспорядочно;

2) в кристалле внекаркасные катионы (Me^+, Me^{2+}) занимают определенные места в решетке, в совершенном стекле они располагаются статически в межкаркасных полостях, балансируя отрицательные заряды кислорода;

3) в кристалле (за исключением кристаллических фаз переменного состава) исходные компоненты находятся между собой в определенных простых количественных соотношениях, в стекле оксиды могут вступать в соединение почти в любых соотношениях.

Из рассматриваемой гипотезы следует вывод о гомогенном однородном строении стекла, ибо согласно этой теории в нем нельзя выделить каких-либо самостоятельных структурных групп с преимущественно выраженным взаимодействием между составляющими их частицами.

Поскольку микронеоднородное строение стекла к настоящему времени является доказанным экспериментально, то очевидно, что теория В. Захариассена не дает достаточно удовлетворительного объяснения всему разнообразию сведений о стекле.

Кристаллитная гипотеза А. А. Лебедева. Еще в 1921 г. А. А. Лебедевым было высказано предположение, что силикатное стекло имеет скрытнокристаллическое строение, т. е. состоит из бесконечного числа мельчайших кристалликов кремнезема и силикатов настолько малых, что при исследовании стеклообразных тел они кажутся оптически однородными и лишь в некоторых случаях проявляют кристаллическую природу.

Основанием для такого подхода к трактовке строения стекла послужили экспериментальные данные, полученные при исследовании изменения показателя преломления и модуля упругости силикатных стекол в зависимости от температуры. Как видно из

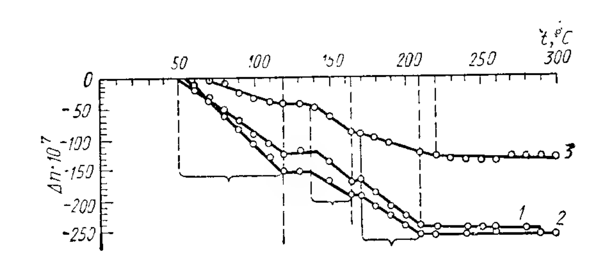


Рис. 33. Изменение показателя преломления *n* натриевосиликатных стекол различного состава (*1*, *2*, *3*) в зависимости от температуры

рис. 33, при температурах, соответствующих полиморфным переходам кристобалита и тридимита, на кривых свойств наблюдаются более или менее резкие изменения.

Дальнейшие исследования не подтвердили, однако, представлений о скрытнокристаллическом строении стеклообразных силикатов, в связи с чем А. А. Лебедев выдвинул другую гипотезу — кристаллитную. Согласно этой гипотезе структуру стекол можно рассматривать как скопление микроструктурных образований с упорядоченным расположением атомов. Такие микроструктурные образования, или области, получили название кристаллитов. Центральная часть кристаллитов характеризуется упорядоченным расположением частиц, близких к такому у кристалла, а периферия является переходом от одной микрообласти к другой. Отличительной особенностью кристаллитов является отсутствие границ раздела фаз.

Кристаллит является тем зародышем, тем началом, из которого со временем может получиться настоящий кристалл. Связь между кристаллитом и кристаллом состоит в следующем: всякий кристаллит при определенных условиях может в будущем перейти в кристалл. Он останется кристаллитом до тех пор, пока эта неоднородность в стекле не имеет определенной фазовой границы, в чем и состоит отличие кристаллита от любых иных образований, которые могут быть в стекле.

Основная заслуга А. А. Лебедева заключается в том, что он указал на наличие в стекле некоторой упорядоченности. Подтвер-

ждение микронеоднородности стекол было получено исследователями с использованием различных методов исследования. Так, например, Е. А. Порай-Кошиц и Н. Н. Валенков с помощью рентгеноструктурного анализа под малыми углами доказали существование в стекле элементов с упорядоченной структурой. Ими было выявлено наличие в натриево-силикатном стекле по крайней мере двух структурных единиц и показано, что размеры кристаллитов зависят от тепловой обработки стекла. Если стекло получается путем медленного охлаждения, то кристаллиты могут достигать 30 нм, обычно же их размер может варьировать в пределах 1,0... 1,5 нм.

Весьма убедительные данные были получены акад. И. В. Гребенщиковым и его учениками, которые показали, что при обработке некоторых натриево-боросиликатных стекол раствором кислоты (например, соляной) из них почти нацело выщелачиваются оксид бора и оксид натрия и оставшееся пористое стекло оказывается на 95...96% состоящим из кремнезема. При этом форма, размеры и внешний вид исходного образца не изменяются. Пронизанное тонкими порами, средний диаметр которых равен 2...4 нм, ультрапористое стекло характеризуется большой адсорбционной способностью. (В настоящее время адсорбенты на основе пористых стекол оказались незаменимыми при очистке противогриппозной вакцины, а также весьма перспективными при создании импульсных лазеров с плотным и ярким пучком.)

Подробное исследование показало, что поры образуются в результате выщелачивания борно-натриевой составляющей исходного натриево-боросиликатного стекла, а оставшийся кремнеземный скелет не претерпевает при этом значительных структурных изменений. Это позволяет считать, что уже исходное стекло имело микронеоднородную структуру, состоящую из независимых структурных образований кремнезема и бората натрия, которые удалось разделить в результате выщелачивания последнего. В настоящее время экспериментальный материал подтверждает наличие микронеоднородности и известной упорядоченности в строении стекол.

Вместе с тем нельзя не отметить, что безупречных доказательств в пользу кристаллитной гипотезы строения стекла до сих пор не получено. Свыше шести десятилетий дискутируется вопрос о существовании в стекле кристаллитов. Проведено большое число тщательных исследований структуры стекол рентгеновскими и спектральными методами, однако природа кристаллитов и реальность их существования в стекле так и остаются предметом дискуссий. Следует отметить, что сам автор кристаллитной гипотезы А. А. Лебедев признавал, что применение методов, основанных на использовании дифракции рентгеновских, электронных и нейтронных лучей, не дает, к сожалению, достаточно убедительных результатов вследствие малых размеров упорядоченных областей и значительных искажений решетки. Что касается спектрограмм для стекол, то они кажутся более или менее сходными с кривыми для соответствующих кристаллов, однако максимумы получаются размытыми и маловыразительными, так что остается большой произвол при их истолковании.

Следует обратить внимание и на то, что, по-видимому, нет непримиримых границ между кристаллитной моделью и моделью, предложенной В. Захариассеном. Они отражают разные стороны одного и того же вопроса и ни одна из них еще не в состоянии правильно охватить все особенности строения стекла.

После появления двух рассмотренных основополагающих теорий строения стекла прошло немало лет. Многие исследователи делали попытки предложить свои более убедительные, по их мнению, трактовки строения стекла. При этом часть из них в качестве отправных поражений использовали теорию В. Захариассена, часть — теорию А. А. Лебедева, некоторые шли своим оригинальным путем. Так появились агрегативная гипотеза строения стекла, предложенная О. К. Ботвинкиным, ионно-координационная теория, развитая А. А. Аппеном, полимерная, разработанная В. В. Тарасовым и Г. М. Бартеневым, и ряд других концепций.

Анализ этих теоретических представлений и концепций позволяет констатировать, что до настоящего времени никому из исследователей не удалось достичь стратегического успеха в познании строения стекла. Тем не менее каждый из указанных авторов подметил новые особенности стеклообразного состояния, не вскрытые в работах В. Захариассена и А. А. Лебедева.

Таким образом, если в общем виде характеризовать состояние современных знаний о строении стекла, то можно отметить, что большинство исследователей признают структуру стекла микронеоднородной, причем речь идет о неоднородности стекла в широком смысле — геометрической, химической и структурной. Сейчас существование во многих стеклах химической неоднородности, а также вероятность образования структурных группировок, отвечающих по составу фрагментам структуры тех или иных химических соединений, не вызывает сомнений у подавляющего большинства исследователей.

В то же время следует отметить, что вопрос о существовании кристаллитов в том смысле, в каком они понимались в 30—40-х годах потерял в значительной степени свою остроту.

Исходя из изложенного очевидно, что стекло не представляет собой просто аморфную массу, свойства которой зависят только от химического состава. В известных пределах свойствами стекол, не меняя их состава, можно управлять и за счет изменения их тонкой структуры.

4.5. СВОЙСТВА СТЕКЛА

Стекло как материал характеризуется чрезвычайно разнообразными свойствами (механическими, оптическими, электрофизическими, тепловыми и др.). Наиболее важными являются оптические

свойства, делающие стекло уникальным материалом, а также механические свойства, определяющие в сочетании с химической стойкостью возможность использования стекла для решения различных практических задач.

В настоящем разделе стекло расматривается как особый вид твердого состояния, а не широко используемый материал, поэтому из всего многообразия свойств стекла будут рассмотрены лишь два наиболее важных для понимания поведения стеклообразных веществ в процессе получения материалов: вязкость и кристаллизационная способность.

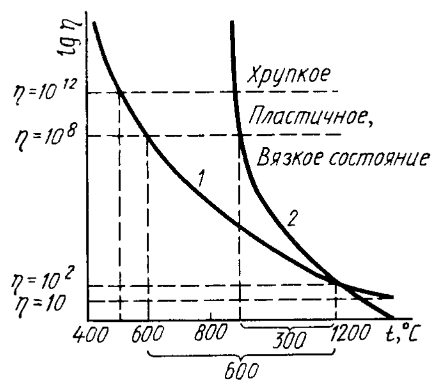


Рис. 34. Зависимость изменения вязкости стекол различного состава (*1*, *2*) от температуры

Вязкость стекла. Знание этого свойства необходимо для реализации всех процессов стекловаренного производства: варки, выработки и отжига. Наибольшее влияние на вязкость оказывают два фактора: температура и состав стекла.

Температурная зависимость вязкости. Зависимость вязкости от температуры (рис. 34) весьма своеобразна. При низких температурах вплоть до температуры стеклования вязкость изменяется незначительно. Наиболее резкое падение вязкости по мере нагревания происходит в интервале стеклования, затем следует вновь участок, где влияние температуры сказывается не столь заметно.

По данным К. Г. Куманина, С. В. Немилова и др., вязкость стекол в различных технологических процессах имеет следующие средние значения. На этапе осветления при варке $10...10^2$, на этапе начала выработки и отливки $10^3...10^4$, в процессе вытягивания и прессования $10^4...10^6$, во время отжига изделий из стекла вязкость варьирует в пределах $10^{13}...10^{16}$ Па·с.

В разработке вопросов теории вязкого течения стекол большую роль сыграли работы Г. Эйринга, Я. И. Френкеля, Р. Л. Мюллера, К. С. Евстропьева, С. В. Немилова, В. Н. Филиповича и др.

Теоретическое рассмотрение дает для коэффициента вязкости стекол уже рассмотренную температурную зависимость

$$\eta = Ae^{\frac{E_\eta}{RT}},$$

известную как формула Френкеля.

При высоких температурах и вязкости $10^2...10$ Па·с, когда силикатные расплавы мало структурированы, E_η являются постоянной величиной. Вследствие этого между значением E_η и $1/T$ существует прямолинейная зависимость, отклонение от которой заметно уже при вязкости $10^3...10^4$ Па·с. При таких больших значениях вязкости энергия активации увеличивается и перестает быть постоянной. Поэтому для расчета вязкости стекол предложены полуэмпирические зависимости, позволяющие описать кривую вязкости в возможно более широком интервале значений одним уравнением с двумя или несколькими постоянными. К. С. Евстропьев, исходя из предположения, что зависимость энергии активации от температуры определяется соотношением $E_\eta = E_0/T$, на основе теоретического уравнения Френкеля получил уравнение

$$\lg \eta = C + \frac{B}{T^2}.$$

Имеются также другие формулы для выражения $\eta = f(T)$. Г. Фульчер, используя тот же подход, но считая, что $E = E_0/T^{7/3}$, получил уравнение

$$\lg \eta = C' + \frac{B'}{T^{7/3}},$$

несколько более точно описывающее зависимость вязкости от температуры в диапазоне значений вязкости $10^3...10$ Па·с, отвечающую температурам, превышающим температуру ликвидуса. Еще большие возможности для обработки экспериментальных данных и проведения расчета в интервале значений вязкости $10^{13}...10$ Па·с дает уравнение Таммана—Фульчера, в которое входят три постоянные A'', B'' и T_0:

$$\lg \eta = A'' + \frac{B''}{T_0}.$$

Значение T_0 весьма близко к нижней температуре отжига.

Таким образом, эмпирические уравнения вязкости стекол могут содержать две или три постоянные величины. Для их нахождения требуется, по крайней мере, два или три измеренных значения вязкости.

Необходимо отметить, что получаемые при использовании эмпирических уравнений кривые температурной зависимости вязкости являются гладкими. Экспериментальные кривые иногда характеризуются изломами, обусловленными присутствием в стекле определенных компонентов. Это является следствием специфического действия отдельных составляющих стекла на указанную зависимость и может явиться причиной значительных расхождений эмпирических и расчетных данных, получаемых с помощью тех или иных уравнений.

Влияние химического состава на вязкость. Влияние состава стекла на изменение вязкости исследовалось многократно на различных стеклах. Никакой общей количественной зависимости между составом стекла и влиянием того или иного катиона на его вязкость не установлено.

Обобщив обширный экспериментальный материал, И. И. Китайгородский и Н. В. Соломин пришли к следующему выводу: влияние однозарядных катионов на вязкость силикатных стекол выражается рядом.

$$Li^+ > Na^+ > K^+ > Rb^+,$$

т. е. в данном ряду Li^+ наиболее сильно снижает вязкость. Влияние же двухзарядных катионов характеризуется рядом

$$Pb^{2+} > Ba^{2+} > Ca^{2+} > Mg^{2+}$$

Эти ионы действуют значительно слабее однозарядных, причем эффективность их действия тем меньше, чем меньше ионный радиус катиона. Оксид магния может даже повысить вязкость стекла.

Другие же катионы, в частности те, оксиды которых являются стеклообразующими, как правило, повышают вязкость. Поскольку зависимость от состава является весьма сложной, расчет влияния состава на вязкость представляет весьма трудную задачу.

Попытки использовать для расчета вязкости стекол теоретические формулы пока еще не привели к удовлетворительным результатам. До сих пор для практики остаются приемлемыми эмпирические методы расчета, причем применимость их ограничивается какой-либо одной группой стекол.

Наряду с эмпирическими аналитическими зависимостями вязкость стекол может быть рассчитана по составу с помощью номограмм, которые строятся по экспериментальным данным. Это связано с тем, что изменение соотношения компонентов в стекле в широких пределах приводит к изменению структуры стекла, а поскольку вязкость является свойством, чувствительным к структуре, изменение вязкости не может быть линейной функцией состава.

Кристаллизованная способность стекол. При получении стекол необходимо создание условий, исключающих их кристаллизацию. Это обусловлено тем, что при кристаллизации нарушается прозрачность стекла и ухудшаются его механические свойства. Самопроизвольная кристаллизация стекла в варочной печи может вывести ее из строя, сходными последствиями чревата и кристаллизация стекла в процессе выработки изделий.

Именно поэтому знание закономерностей кристаллизации оказывается одной из самых важных проблем. Ни одно новое стекло не создается без тщательного исследования его склонности к кристаллизации. Однако следует отметить, что стремление стекол к кристаллизации может быть и полезным фактором. В частности, управляемая кристаллизация стекол лежит в основе производства стеклокристаллических материалов (ситаллов), глушеных стекол и эмалей, коллоидно-окрашенных стекол.

Классические исследования кристаллизации неорганических стекол были выполнены Г. Тамманом. По Г. Тамману, кристаллизационную способность стекол определяют два параметра:

1) скорость образования центров кристаллизации (зародышей кристаллов), т. е. число центров кристаллизации, образующихся в единице объема стекла в единицу времени;

2) линейная скорость роста кристаллов в определенном направлении.

Эти параметры зависят от температуры, кривые скорости образования зародышей и скорости роста кристаллов характеризуется наличием максимумов, так как высокая вязкость при пониженных температурах препятствует перераспределению атомов и замедляет процессы диффузии, определяющие образование зародышей и рост кристаллов.

Склонность вещества к кристаллизации характеризуется взаимным расположением этих кривых относительно друг друга. Когда максимумы кривых совпадают, получить в стеклообразном состоянии то или иное вещество невозможно: оно будет кристаллизоваться при любой скорости охлаждения. Если же максимум кривой скорости образования центров кристаллизации отвечает температуре значительно меньшей, чем максимум кривой скорости роста кристаллов, вещество склонно к переохлаждению и образованию стекла. В этом случае максимум скорости роста кристаллов при охлаждении будет пройден раньше, чем начнут образовываться центры кристаллизации.

Теоретический анализ механизма процессов образований зародышей и роста кристаллов, так же как и экспериментальное изучение этих процессов, представляет труднейшую задачу. Основные сведения по этим вопросам приведены в ч. 3, гл. 3, где рассмотрены различные разновидности процессов кристаллизации.

Для практического стеклоделия весьма важное значение имеет информация о температурной области и интенсивности кристаллизации стекла при различных температурах.

Для определения кристаллизационной способности стекол разработаны различные методы. Целесообразность применения какого-либо конкретного метода определяется в первую очередь характером решаемых задач. При проведении научных исследований, когда предъявляются особо высокие требования к точности получаемых результатов, используют метод закалки, который практически не отличается от метода отжига и закалки, используемого при изучении фазовых диаграмм.

Для менее строгих определений используют политермический метод, предложенный И. Ф. Пономаревым. В этом методе для оценки кристаллизационной способности используют особую так называемую градиентную печь, отличающуюся тем, что температура в ней равномерно понижается от центральной части к входу и выходу. Поместив в такую печь палочку какого-либо стекла или лодочку, содержащую кусочки этого же стекла, за один эксперимент получают сведения о поведении стекла при различных температурах.

Изучив термообработанное стекло под микроскопом, устанавливают степень его кристаллизации, выделяя при этом следующие ступени: 1) полное отсутствие кристаллов; 2) поверхностная кристаллизация в очень тонком слое (0,1 мм) — кристаллическая пленка; 3) поверхностная кристаллизация в виде более толстого (0,5 мм) слоя — кристаллическая корка; 4) поверхностная кристаллизация в виде поверхностной корки с единичными кристаллами в остальной массе стекла; 5) более или менее полная кристаллизация стекла по всему объему.

Этот метод уступает методу отжига и закалки по точности определения температуры начала кристаллизации.

В описанных методах изучение кристаллизации происходит в две стадии: выдерживание стекла в печи в течение определенного времени и затем, после замораживания того состояния, которое было при температуре экспозиции, исследование характера кристаллизации и выделившихся из стекла кристаллических фаз.

В последние годы в исследовательской практике для изучения кристаллизационной способности стекол используют также высокотемпературную микроскопию.

Имея достоверные данные о кристаллизационной способности, для предупреждения кристаллизации стекла при его производстве по возможности до минимума сокращают время пребывания стекла в температурном интервале его кристаллизации. При правильном режиме варки и выработки стекла с учетом всех особенностей его кристаллизации, как правило, удается полностью избежать кристаллизации стекла в условиях производства. Когда это не удается сделать, прибегают к изменению химического состава стекла. При этом руководствуются следующими правилами: 1) в стеклообразующих системах в пределах поля кристаллизации данного соединения максимальной кристаллизационной способностью обладает стекло, соответствующее составу соединения; 2) для стекол других составов в этом же поле кристаллизации наблюдается уменьшение кристаллизационной способности по мере удаления их составов от состава соединения; 3) кристаллизационная способность достигает минимума в областях совместной кристаллизации данного соединения с соединениями другого химического состава. Исходя из этих правил, для понижения кристаллизационной способности, если известна диаграмма состояния, состава стекла корректируют таким образом, чтобы сместить его в сторону эвтектик, эвтектических линий или эвтектических поверхностей системы.

Если диаграмма состояния неизвестна, а состав первично кристаллизующейся фазы установлен, то состав стекла изменяют так, чтобы он сместился к области совместной кристаллизации фаз различного химического состава. Наконец, если диаграмма состояния неизвестна и не может быть определен состав первичной фазы, то вводят новый, не входивший в его состав компонент, поскольку он, естественно, не может входить в состав первичной фазы данного стекла.

После каждого изменения состава стекла определяют его кристаллизационную способность и выявляют состав стекла, характеризующийся минимальной кристаллизационной способностью. Следует при этом не забывать и других характеристик, так как введение некоторых компонентов хотя и обеспечивает требуемое снижение кристаллизационной способности стекол, не может быть рекомендовано из-за негативного воздействия на другие свойства стекла.

4.6. РОЛЬ СТЕКЛООБРАЗНОГО СОСТОЯНИЯ В ТЕХНОЛОГИИ СИЛИКАТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Стеклообразное состояние вещества уже в течение нескольких тысячелетий играет важную роль в создании самых разнообразных силикатных материалов, в первую очередь стекла, отличающегося исключительным сочетанием ценных технических свойств и возможностью их регулирования сравнительно простыми путями в широком диапазоне.

Масштабы выпуска таких материалов, как строительное, архитектурно-строительное, электровакуумное, оптическое, светотехническое, химическое и термически стойкое стекло, пеностекло, стекловолокно, тарное стекло, поистине огромны. С каждым годом расширяется ассортимент стекла. В настоящее время создаются такие их разновидности, которые характеризуются подчас столь удивительным комплексом свойств, который совсем недавно казался непостижимым. Несомненно, что стекло и в будущем сохранит ведущие позиции в удовлетворении запросов науки и техники.

Вместе с тем нельзя не отметить, что стеклообразное состояние играет существенную роль в технологии многих других силикатных материалов. Склонность силикатных и многих оксидных расплавов к переохлаждению в сочетании с неравновесным характером процессов кристаллизации, реализующихся в промышленных печных агрегатах, приводит к формированию в составе целого ряда технически важных многофазных продуктов силикатной технологии стеклофазы.

Еще в 1752 г. М. В. Ломоносов в «Письме о пользе стекла» писал: «Имеет от стекла часть крепости фарфор». Не только фарфор, но и фаянс, керамические изделия, огнеупоры, цементы — все они содержат то или иное количество стекла.

На рис. 35 показаны составы главных видов фарфора в тройной системе $K_2O—Al_2O_3—SiO_2$. Наиболее тугоплавкие составы химического фарфора *ХФ* лежат на изотерме 1750 °С, этот фарфор содержит 42...45% (мас.) стеклофазы. Составы бытового фарфора группируются вдоль изотермы 1700 °С, в них содержится 55...62% (мас.) стеклофазы. Составы высоковольтного фарфора расположены между изотермами 1600...1700 °С, содержание стеклофазы в них варьирует от 64 до 68% (мас.). Многокварцевый мягкий хорошо просвечивающий фарфор (обозначен *К*) содержит 75...77,5% (мас.) крем-

незема, 15,5...18% (мас.) глинозема и 6,3...7% (мас.) K_2O. Содержание стекловидной фазы в нем 73...78% (мас.).

Костяной фарфор в качестве одного из основных компонентов содержит костяную золу или природный фосфорит, состоящие главным образом из фосфатов кальция. При обжиге эти фосфаты вместе с кремнеземом образуют много расплава, превращающегося при охлаждении в фосфатное стекло, высокий показатель преломления

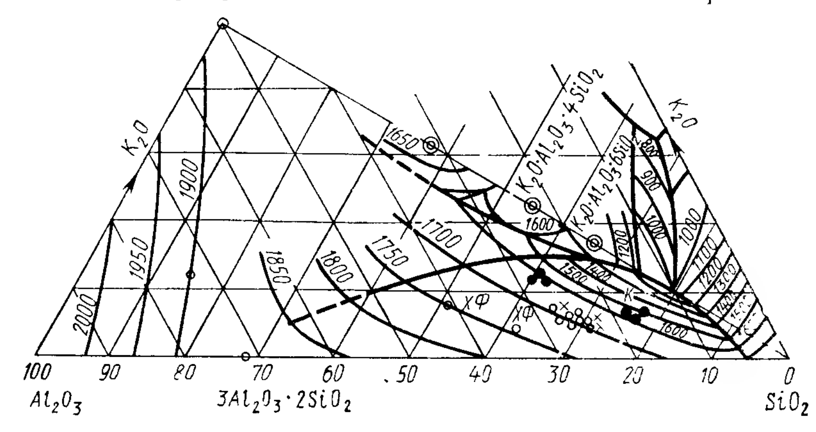


Рис. 35. Составы фарфора в системе $K_2O—Al_2O_3—SiO_2$:

кружками обозначены составы бытового фарфора, крестиками — составы высоковольтного фарфора

которого и обусловливает характерную просвечиваемость такого фарфора.

Таким образом, стеклофаза в составе фарфора является доминирующей в количественном отношении и, естественно, ответственна за технические показатели. При увеличении содержания стеклофазы, как правило, улучшаются декоративные свойства форфора, его просвечиваемость, в то время как другие технически важные характеристики несколько ухудшаются. Поэтому соотношение стеклофазы и кристаллических фаз для каждого вида фарфора регламентируется.

Определенную роль играет стеклофаза и в формировании свойств портландцементного клинкера, сказываясь прежде всего на его размолоспособности, а также и на качестве готового цемента. Согласно расчетам **Ф. М. Ли**, содержание жидкой фазы при температуре обжига клинкера колеблется в пределах от 15 до 22% (мас.) для белых цементов и от 17 до 35% (мас.) для обычного портландцемента.

В современных цементообжигательных печах клинкер охлаждается с большой скоростью, вследствие чего времени для полной кристаллизации алюмоферритов и алюминатов кальция оказывается недостаточно. Поэтому в клинкере методами кристаллооптического анализа фиксируется наличие ~5...7% (мас.) стеклофазы (клинкерного стекла).

Большое содержание стеклофазы (до 100%) характерно для порошка ряда специальных цементов. Например, цементы, используемые в зубоврачебной практике, состоят из специально приготовленной жидкости — затворителя, представляющей собой частично нейтрализованную ортофосфорную кислоту, и порошка — продукта помола специально сваренного стекла.

Контрольные вопросы

1. Какие физико-химические особенности характерны для стеклообразного состояния?
2. Каковы условия образования оксидных стекол?
3. На какие группы можно разделить простые оксиды по их способности к стеклообразованию и какова роль оксидов каждой группы в структуре стекла?
4. Какая связь существует между особенностями электронного строения элементов и их способностью участвовать в образовании структурной сетки стекла?
5. Опишите классификацию типов стекол по составу и приведите примеры составов стекол, относящихся к этим типам.
6. Дайте сравнительную характеристику кристаллитной и структурно-координационной гипотез строения стекла.
7. Какими уравнениями можно описать температурную зависимость вязкости стекла?
8. Какие параметры влияют на кристаллизационную способность стекол и какими методами можно оценить склонность стекла к кристаллизации?
9. Какова роль стеклообразного состояния при получении различных силикатных материалов?

ГЛАВА 5
СИЛИКАТЫ В ВЫСОКОДИСПЕРСНОМ СОСТОЯНИИ

5.1. ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ В ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ СИЛИКАТНЫХ СИСТЕМАХ

Электрокинетические явления в системах цемент — вода, глина — вода и др., обусловленные возникновением двойного электрического слоя на границе раздела фаз, определяют адсорбционные процессы, электроосмотическое течение жидкостей, деформативные свойства, коагуляцию, а также ряд других свойств этих систем. Эти явления связаны с наличием межфазной поверхности и особенно сильно проявляются в высокодисперсных системах с большой удельной поверхностью, каковыми являются гидратирующиеся минеральные вяжущие вещества, глинистые минералы, глины и пр.

Электрокинетические явления, при которых относительное движение фаз обусловлено электрической разностью потенциалов (электроосмос и электрофорез), а также электростатические процессы, возникновение электрической разности потенциалов при которых является следствием относительного движения фаз (потенциал течения и потенциал седиментации), оказывают существенное влияние на многие коллоидно-химические процессы, протекающие в силикатных системах.

Причина всех электрокинетических явлений заключена в противоположности знаков заряда дисперсных частиц и дисперсионной фазы. Возникновение зарядов на межфазной границе обусловлено наличием на поверхности коллоидных частиц двойного электрического слоя из ионов, образующегося либо за счет избирательной адсорбции одного из ионов электролита, либо вследствие ионизации поверхностных молекул. Структура двойного электрического слоя не зависит от механизма возникновения зарядов на поверхности, а определяется плотностью расположения зарядов на поверхности.

Примером возникновения двойного электрического слоя, образующегося без адсорбции извне, а за счет поверхностной электролитической диссоциации вещества дисперсной фазы является водный золь диоксида кремния. Находящиеся на поверхности молекулы SiO_2 взаимодействуют с водой, гидратируются и образуют кремниевую кислоту, которая диссоциирует:

$$H_2SiO_3 \rightleftarrows SiO_3^{2-} + 2H^+$$

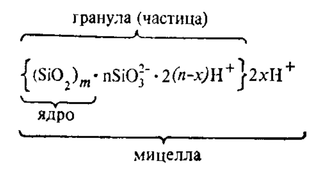
Ионы SiO_3^{2-} (их число обозначим n) остаются на поверхности частицы, обусловливая ее отрицательный заряд, а ионы (противоионы) водорода переходят в раствор. Общее число противоионов (H^+) равно $2n$. Схематически двойной электрический слой на поверхности частиц SiO_2 представлен на рис. 36. Граница твердой фазы — ядра, состоящего из m моль SiO_2, определяет размер коллоидной частицы, которая включает в себя ядро, слой потенциалопределяющих ионов SiO_3^{2-} (общим числом n) и первый слой наиболее прочно удерживаемых противоионов H^+ ($n—x$). В пределах диффузного слоя содержатся остальные противоионы H^+.

Рис. 36. Схема строения мицеллы кремниевой кислоты:

(—) — потенциалопределяющие ионы SiO_3^{2-}, (+) — противоионы H^+; m — число молекул $SiO_2 \cdot yH_2O$ в ядре; *а* — адсорбционный слой; *б* — диффузный слой противоионов; *1* — ядро; *2* — коллоидная частица; *3* — мицелла

В целом весь комплекс потенциалопределяющих ионов и противоионов, являющийся электронейтральным, называется **мицеллой**. Мицелла состоит из ядра и ионогенной части, образованной двумя ионными слоями — адсорбционным и диффузным.

Для удобства мицеллы изображают в виде так называемых коллоидно-химических мицеллярных формул. Например, мицелла золя кремниевой кислоты имеет вид



При гидролизе разбавленного раствора $FeCl_3$ получается коллоидный раствор гидроксида железа (III), который, взаимодействуя с анионами хлора, образует $FeOCl$, являющийся ионным стабилизатором. Далее $FeOCl$ диссоциирует с образованием ионов

FeO^+ и Cl^-. Ионы FeO^+ являются потенциалопределяющими. Отсюда мицеллярная форма золя гидроксида железа (III) (рис. 37)

гранула (частица)

$$\{m[Fe(OH)_3]\cdot nFeO^+\cdot(n-x)Cl^-\}^{x+}\ xCl^-$$

ядро

мицелла

В обобщенном виде строение любой мицеллы гидрофобного золя можно выразить:

$\{m\,[\text{ядро}]\ nK^+\ (n-x)\ A^-\}^{x+}\ xA^-$ (положительно заряженная мицелла)

$\{m\,[\text{ядро}]\ nA^-\ (n-x)\ K^+\}^{x-}\ xK^+$ (отрицательно заряженная мицелла)

где K^+ — катионы; A^- — анионы; n — число потенциалопределяющих ионов; x — число ионов диффузного слоя; m — число нейтральных атомов или молекул в ядре.

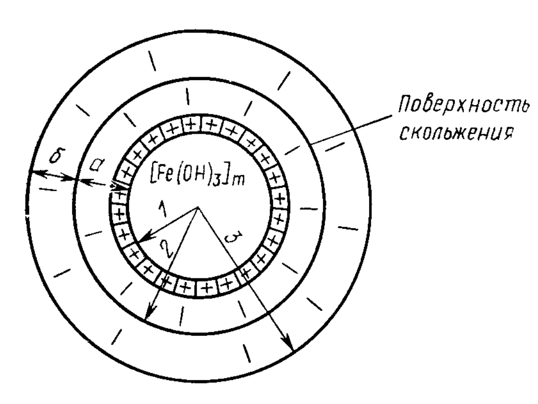


Рис. 37. Схема строения мицеллы гидроксида железа:

(+) — потенциалопределяющие ионы FeO^+; (—) — противоионы Cl^-; m — число молекул $Fe(OH)_3$ в ядре; a — адсорбционный слой; $б$ — диффузный слой противоионов; 1 — ядро; 2 — коллоидная частица; 3 — мицелла

Многие коллоидно-химические процессы, протекающие на границе раздела фаз, обусловлены наличием двойного электрического слоя (рис. 38). Современная теории двойного электрического слоя, объединяющая ранее предложенные схемы Гельмгольца — Перрена и Гуи — Чепмена, предусматривает, что ионы имеют вполне определенные размеры, в силу чего центры ионов не могут находиться на поверхности твердой фазы ближе, чем на расстоянии ионного радиуса. Наряду с этим теория учитывает неэлектрическое взаимодействие ионов с поверхностью твердой фазы, связанное с наличием на некотором малом расстоянии от поверхности поля молекулярных (адсорбционных) сил.

Согласно принятой теории слой противоионов состоит из двух частей. Одна часть противоионов, находящаяся в непосредственной близости (на расстоянии порядка десятых долей нм), притягивается к поверхности как электростатическими, так и адсорбционными силами, т. е. образует плоский конденсатор. Этот слой, характеризующийся резким падением электрического потенциала, называют гельмгольцевским или адсорбционным. Другая часть противоионов, необходимая для компенсации потенциалопределяющих ионов и находящаяся за адсорбционным слоем, образует диффузную часть. Эту часть двойного слоя, характеризующуюся медленным падением потенциала, называют также слоем Гуи.

Слой раствора с измененными концентрациями ионов вблизи поверхности называется диффузным.

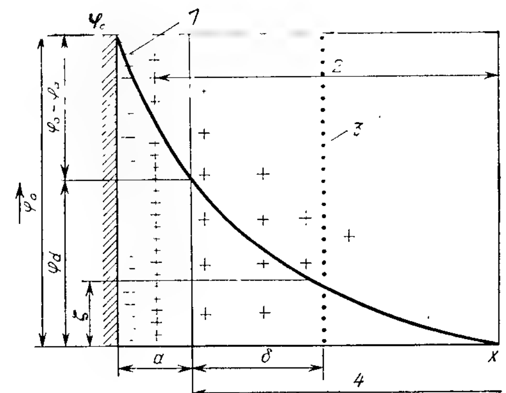


Рис. 38. Схема двойного электрического слоя и изменение его потенциала:

1 — потенциалопределяющие ионы; 2 — противоионы; 3 — граница (плоскость) скольжения; 4 — подвижный (диффузный) слой Гуи; a — адсорбционный слой; δ — приведенная толщина диффузионного слоя

Неподвижный адсорбционный слой содержит не все противоионы, а поэтому в этом слое в результате взаимодействия положительных зарядов остается нейтрализованной часть общего потенциала поверхности твердой фазы.

Экспериментально установлено, что при движении твердой и жидкой фаз относительно друг друга скольжение жидкости происходит не у твердой поверхности, а в самой жидкости по плоскости, представляющей собой границу между адсорбционными и диффузионным (подвижным) слоем жидкости. При этом на границе создается разность потенциалов, называемая электрокинетическим или дзета-потенциалом (ζ-потенциалом).

Таким образом, электрокинетический потенциал — потенциал границы скольжения фаз, определяемый как разность потенциалов между адсорбционным слоем жидкости, неподвижно связанным с поверхностью твердой фазы, и всей остальной (подвижной) массой жидкости.

Полное падение потенциала φ_0 складывается из падения потенциала φ_d в диффузной части двойного слоя и разности потенциалов $(\varphi_0-\varphi_d)$ между обкладками конденсатора. Как видно из рис. 38, электрокинетический потенциал является частью термодиначеского (общего) потенциала.

Приведенная толщина диффузионного слоя δ, по данным Д. А. Фридрихсберга, уменьшается линейно с ростом $\sqrt{c}$, где c — равновесная концентрация электролита в растворе. При заряде иона, равном единице, и температуре 300 K конкретные значения приведенной толщины диффузного слоя δ в водных растворах следующие:

c, моль/дм^3	10^{-1}	10^{-3}	10^{-5}	10^{-7}
δ, нм	0,96	9,6	96,0	10^7

Диффузный слой в разбавленных водных растворах простирается на расстояния порядка тысяч ионных радиусов в глубину раствора, а в неводных значения δ могут составлять до нескольких тысяч микрометров.

К электроповерхностным явлениям, связанным с относительным перемещением фаз и называемых электрокинетическими, относят электроосмос, электрофорез, потенциал течения (протекания), потенциал оседания (седиментации).

Электроосмосом называется перенос жидкости под действием внешнего электрического поля, наблюдаемый как в капиллярно-пористых телах, так и в одиночных капиллярах.

При этом частицы переносятся в электрическом поле с постоянной скоростью, которая тем больше, чем выше разность потенциалов и диэлектрическая проницаемость среды. Перемещение жидкости через диафрагму, наблюдаемое при помощи капилляра, позволяет вычислить ζ-потенциал по формуле Смолуховского:

$$\zeta = \frac{K\pi\eta\varkappa V}{\varepsilon I},$$

где η — вязкость растворителя; $\varkappa$ — удельная электрическая проводимость; V — объем жидкости, протекающей через капилляр; I — сила тока; ε — диэлектрическая проницаемость.

Принимая постоянную $K=4$ (для цилиндрических частиц),

$$\zeta = 1{,}1295\cdot 10^6 \frac{\varkappa V\eta}{\varepsilon T}.$$

Электрофорезом называется перемещение частиц дисперсной фазы в электрическом поле.

Вычисление электрокинетического потенциала и определение его знака на практике производят также по данным электрофореза. Измерив опытным путем скорость U частиц при электрофорезе, можно вычислить ζ из следующей формулы:

$$U = \frac{\varepsilon H\zeta}{K\pi\eta},$$

где ε — диэлектрическая проницаемость среды; η — вязкость среды; H — градиент напряжения поля, равный $H=E/l$ (E — разность потенциалов; l — расстояние между электродами); K — постоянная, зависящая от формы коллоидно-дисперсных частиц (для малых сферических частиц $K=6$, для частиц цилиндрической формы $K=4$), следовательно,

$$\zeta = \frac{K\pi\eta U}{\varepsilon H}.$$

В основном ζ-потенциал составляет при этом ~30...40 мВ.

Величина ζ-потенциала обусловлена толщиной диффузного слоя противоионов. При введении электролитов в систему диффузный слой будет сжиматься и все большее число противоионов будет попадать в адсорбционный слой, уменьшая при этом ζ-потенциал и постепенно приближая его значения к нулю (изоэлектрическое состояние коллоида). Разбавление системы способствует расширению диффузного слоя и возрастанию ζ-потенциала.

Методы определения электрокинетического потенциала по подвижной границе основаны на наблюдении за скоростью передвижения под влиянием электрического поля границы между мутным или окрашенным коллоидным раствором и прозрачной бесцветной «боковой жидкостью». В качестве «боковой жидкости» применяют ультрафильтрат золя или дисперсионную среду, полученную коагуляцией коллоидной системы путем замораживания.

Микроскопический и ультрамикроскопический методы заключаются в определении скорости передвижения индивидуальных коллоидных частиц в электрическом поле.

Потенциал течения — явление, обратное электроосмосу, представляет собой разность потенциалов между концами одиночного капилляра при протекании через него воды или разбавленного раствора под действием внешего давления.

При станционарном поверхностном токе (токе течения) ζ-потенциал вычисляют по формуле

$$\zeta = \frac{4\pi\eta\varkappa E}{\varepsilon p},$$

где p — перепад давления на концах капилляра; E — разность потенциалов, возникающая на концах капилляров.

Вследствие того, что при определении ζ-потенциала методом течения не требуется приложения внешней ЭДС, вызывающей нагревание и поляризацию, этот метод имеет предпочтение перед методом электроосмоса.

Потенциал оседания — явление, возникающее при относительном перемещении дисперсной фазы под действием силы тяжести.

Формула Смолуховского для вычисления потенциала оседания имеет вид

$$\zeta = \frac{3\eta\varkappa H}{\varepsilon r^3 (d - d_0)\, gn},$$

где r — радиус частиц; d — плотность; n — число частиц в единице объема; g — сила тяжести.

Определение ζ-потенциала оседания для реальных полидисперсных систем связано с трудностями вследствие различных форм и радиуса частиц.

Влияние различных факторов на электрокинетический потенциал. Значение ζ-потенциала возрастает по мере расширения двойного электрического слоя, что имеет место при разбавлении системы. При добавлении в систему электролитов диффузный слой будет

сжиматься и все большее число противоионов будет попадать в адсорбционный слой, вызывая уменьшение ζ-потенциала. Если двойной слой предельно сжат (противоионы не выходят за пределы адсорбционного слоя), ζ-потенциал равен нулю, что соответствует изоэлектрическому состоянию. При этом скорость электрофореза и электроосмоса также равна нулю.

Катионы электролита активно действуют тогда, когда поверхность твердой фазы заряжена отрицательно, а анионы — когда поверхность заряжена положительно. По понижающему действию катионов одного и того же заряда на ζ-потенциал катионы щелочных и щелочно-земельных металлов располагаются в такой последовательности:

$$Li^+ < Na < K^+ < Rb^+ < Cs^+$$

$$Mg^{2+} < Ca^{2+} < Sr^{2+} < Ba^{2+}$$

С увеличением радиуса иона растет его поляризуемость, уменьшается степень гидратации и облегчается проникновение ионов в двойной электрический слой.

По мере повышения заряда противоионов имеет место понижение ζ-потенциала.

Например, хлориды металлов на границе стекло — раствор снижают по сравнению с чистой водой ζ-потенциал на одно и то же значение — на 50 мВ при следующих различных концентрациях (в моль/дм³): KCl — 25, $BaCl_2$ — 0,87, $AlCl_3$ — 0,02, $ThCl_4$ — 0,015.

Водородные и гидроксильные ионы, обладая высокой способностью адсорбироваться на поверхности коллоидных частиц, могут существенно влиять на изменение их ζ-потенциала, т. е. значение pH дисперсионной среды определяет величину ζ-потенциала.

При введении в систему многозарядных ионов, имеющих заряд, противоположный по знаку заряду дисперсной фазы, изменяется знак электрокинетического потенциала.

Многозарядные ионы поглощаются адсорбционным слоем за счет электростатического взаимодействия и поляризуемости адсорбируемых ионов. Эти ионы адсорбируются в количествах больших, чем это необходимо для нейтрализации заряда твердой поверхности, т. е. перезаряжают частицу. Водородные и гидроксильные ионы, ионы высокого заряда (Al^{3+}, F^{3+}, PO_4^{3-} и пр.), а также сложные органические ионы при определенной их концентрации вызывают перемену знака ζ-потенциала. Влияние pH существенно для лиозолей, дисперсная фаза которых представлена амфотерными соединениями, в частности $Al(OH)_3$, $Fe(OH)_3$. С изменением pH у этих золей может происходить перезарядка, обусловленная ионизацией частиц дисперсной фазы. Например, для золя гидроксида алюминия в слабокислой среде ионизация молекул $Al(OH)_3$, находящихся на поверхности частиц, протекает по схеме

$$Al(OH)_3 \rightleftarrows Al(OH)_2^+ + OH^-$$

Гидроксид проявляет основные свойства. Потенциалопределяющим ионом является $Al(OH)_2^+$, а противоионом — OH^-. При этом частица будет заряжена положительно. Более низкое значение pH способствует образованию ионов

$$Al(OH)_2^+ + OH^- \rightleftarrows Al^{3+} + 3OH^-$$

Это вызывает сначала увеличение общего положительного заряда поверхности, а затем гидроксид алюминия растворится в кислоте и коллоидный раствор перейдет в истинный.

В щелочной среде $Al(OH)_3$, проявляя кислотные свойства, ионизируется по схеме

$$Al(OH)_3 \rightleftarrows Al(OH)_2O^- + H^+$$

где потециалопределяющими ионами являются $Al(OH)_2O^-$, а противоионами — H^+. При этом коллоидная частица будет нести отрицательный заряд.

При более высоком значении pH имеет место образование иона AlO_2^- по схеме

$$Al(OH)_2O^- \rightleftarrows AlO_2^- + H_2O$$

Электрокинетические явления при твердении вяжущих материалов. Электроповерхностные явления играют определяющую роль в процессе гидратационного твердения минеральных вяжущих материалов, поэтому изучение структурообразования и формирования гидратных новообразований в системе минеральное вяжущее — вода должно проводиться с позиций коллоидной химии и кристаллохимии.

Ф. Д. Овчаренко с сотр., изучая электроповерхностные явления при твердении минеральных вяжущих и бетонов на их основе, установили, что значение измеряемого электрического потенциала зависит от параметров, характеризующих перепад давления (фильтрация), температуры (термоосмос), концентрации ионов и содержания воды (термодиффузия, осмос). При этом электрический потенциал для твердеющих цементно-водных систем может линейно характеризоваться электроповерхностным *потенциалом массоэнергопереноса* $\Delta\varphi_{эп}$. Этот потенциал представляет собой разность электрических потенциалов, возникающих в результате концентрационной поляризации двойных электрических слоев дисперсных частиц или поверхности капилляров при действии разности температур, давлений и влажности в различном сочетании. Поэтому для практических целей может быть принято $\Delta\varphi = \Delta\varphi_{эп}$. Измерениями, в которых изменялись направления потока влаги и знак заряда поверхности дисперсных частиц, был определен поверхностный потенциал массоэнергопереноса твердеющего в пропарочной камере бетона (рис. 39). При этом определяли знак заряда поверхности преобладающей фазы, контактирующейся с движущимся электролитом (водным раствором щелочей), динамику и

интенсивность положительного и отрицательного электроповерхностных потенциалов массоэнергопереноса на различных этапах твердения бетонной смеси, а также получали сведения о скорости образования коагуляционно-кристаллизационной структуры.

На основании полученных данных были выделены следующие стадии процесса формирования гидратных новообразований по мере твердения бетона (см. рис. 39):

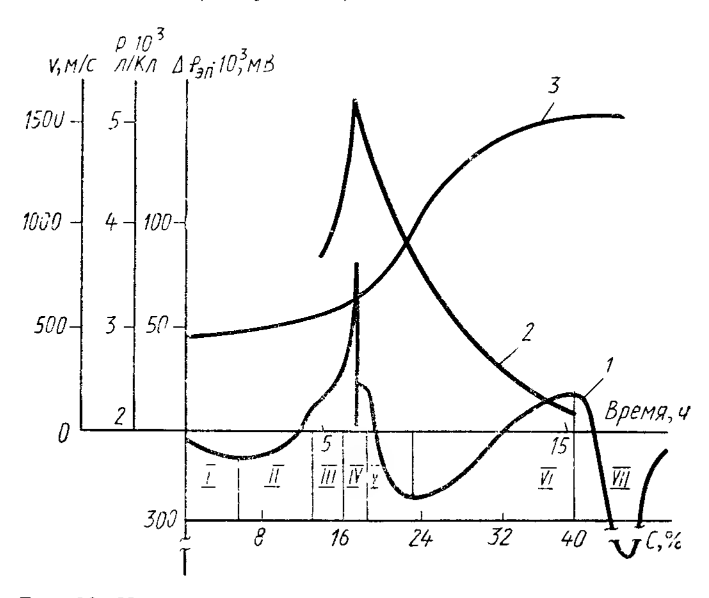


Рис. 39. Изменение электроповерхностного потенциала массоэнергопереноса в бетоне при его тепловлажностной обработке:

1 — изменение $\Delta\varphi_{эп}$; *2* — изменение электроосмотического переноса *P*; *3* — изменение скорости ультразвука *v*

I — преимущественное образование гидроалюминатных и гидроалюмоферритных новообразований, имеющих положительно заряженную поверхность;

II — преимущественное развитие гидросиликатных новообразований [C—S—H(II)-фаза], также в виде зародышей, имеющих отрицательно заряженную поверхность;

III — формирование гидросиликатного гелия [C—S—H(II)-фаза], сопровождающееся резким увеличением $\Delta\varphi_{эп}$ за счет сближения частиц ввиду роста их концентрации до соприкосновения двойных электрических слоев смежных частиц;

IV — уплотнение гидросиликатного геля при снижении $\Delta\varphi_{эп}$ в течение непродолжительного времени за счет перекрывания двойных электрических слоев частиц геля;

V — формирование кристаллической структуры гидроалюминатной природы (*AF*-фазы);

VI — преимущественного развития гидросиликатной структуры,

VII — изменение направления массопотоков, сопровождающееся изменением знака потенциала течения, свидетельствующее о возникновении диффузионных термоосмотических потоков внутри бетона при резком охлаждении среды в камере твердения.

Предлагаемый способ определения электроповерхностного потенциала массоэнергопереноса в бетоне при его тепловлажностной обработке является одним из непрерывных методов контроля процессов твердения различных видов цементных вяжущих.

Электрокинетические явления, связанные с возникновением двойного электрического слоя на границе раздела двух фаз — коллоидно-дисперсных частиц минеральных вяжущих и дисперсионной жидкой средой, предопределяют многие физико-химические процессы, протекающие как в гидратирующихся вяжущих, так и в затвердевшем цементном камне (бетоне).

А. А. Старосельский с сотр. исследовали изменение ζ-потенциала цементного камня во времени и взаимосвязь этого показателя с процессами гидратации и структурообразования вяжущего. Исследования проводили на дисках диаметром 100 мм и толщиной 5 мм, изготовленных из портландцемента при водоцементном отношении 0,25; 0,4 и 0,5. Используя электроосмотическую ячейку, в которой перенос жидкости определяли с помощью градуированных капилляров, фиксацию ζ-потенциала проводили через 28 сут и 2, 3, 4, 5, 6 месяцев. Обнаружено, что ζ-потенциал в зависимости от состава и структуры цементного камня изменяется в широких пределах. ζ-Потенциал в системе цементный камень — водный раствор (солей, оснований, кислот) представляет суммарную характеристику различных по значению и знаку поверхностных зарядов. Образующиеся в процессе гидратации CS_3 и C_2S гидросиликаты кальция обусловливают отрицательный знак электрокинетического потенциала, в то время как при гидратации C_3A и C_4AF — положительный. Образование двойного электрического слоя при гидратации C_2S происходит по схеме

$$\{[Ca_2SiO_4]_m \cdot n\,SiO_4^{4-} \cdot 4\,(n-x)\,H^+\}\,4xH^+$$

Такой предполагаемый вид имеет мицелла C_2S в начальной стадии гидратации. Образующиеся в реакционной среде ионы Ca^{2+}, имеющие бóльшие заряд и размеры, чем ион H^+, вытесняют его из диффузного и адсорбционного слоев, понижая тем самым ζ-потенциал.

Значение и знак ζ-потенциала цементного камня, как установлено в этой работе, определяются интенсивностью протекания процессов гидратации цемента. По мере повышения степени гидратации цемента ζ-потенциал снижается. Суммарное изменение ζ-потенциала на разных стадиях гидратации зависит от минерального состава цемента.

Определение знака заряда частиц. Знак заряда коллоидных частиц можно установить путем наблюдения за их движением при пропускании постоянного тока через золь. При этом частицы поло-

жительно заряженных золей перемещаются в направлении движения тока, а отрицательно заряженные — в противоположном направлении (явление электрофореза). Частицы глинистых суспензий и кремниевой кислоты несут отрицательный заряд, а золи гидроксидов железа и алюминия — положительный. Поэтому последние вызывают коагуляцию гидрозолей кремниевой кислоты, а продукты осаждения представляют собой скоагулированные смеси.

Для определения заряда частиц неизвестного золя к нему прибавляют золь гидроксида железа (положительный заряд) или золь сульфида мышьяка (отрицательный заряд). При этом необходимо иметь в виду, что существует оптимальная концентрация, обеспечивающая осаждение. При недостатке золя осадителя происходит неполное осаждение, а при большом избытке одного из золей не произойдет осаждения. Тогда у частиц, присутствующих в меньшем количестве, изменится заряд.

На скорость движения частиц при электрофорезе особое влияние оказывает размер этих частиц. При этом скорость движения увеличивается с уменьшением размера частиц.

Для положительных и отрицательных гидрозолей процесс коагуляции противоположно заряженными ионами электролитов различен. Анионы кислот (гидроксильные ионы) осаждают положительно заряженные гидрозоли, а катионы металлов и водородные ионы способствуют коагуляции отрицательно заряженных гидрозолей.

5.2. УСТОЙЧИВОСТЬ И КОАГУЛЯЦИЯ КОЛЛОИДНЫХ СИЛИКАТНЫХ СИСТЕМ

Высокоразвитая поверхность коллоидных систем обусловливает большой избыток свободной поверхностной энергии, что делает эти системы термодинамически неустойчивыми и стремящимися к уменьшению межфазной энергии. Это вызывает нарушение агрегативной устойчивости коллоидной системы, уменьшение степени дисперсности и объединение (слипание) частиц под действием молекулярных сил в агрегаты, т. е. происходит коагуляция, а система называется *агрегативно неустойчивой*.

Самопроизвольно коагуляция коллоидных систем протекает чрезвычайно медленно. В основном она происходит в результате воздействия внешних факторов — механических воздействий, электрического тока, изменения температуры, жесткого излучения, введения в систему электролитов и неэлектролитов, приводящих к понижению ζ-потенциала. Начальная стадия, при которой укрупнение частиц не вызывает внешнего изменения золя, что можно оценить только с помощью ультрамикроскопа, называется *скрытой коагуляцией*. Появление опалесценции, изменение окраски и выделение дисперсной фазы в осадок, называемый коагулятом, характеризует *явную коагуляцию*. Наибольшее значение ζ-потенциала, при котором коагуляция протекает с заметной скоростью, называется *критическим*. Для большинства золей оно

составляет 23...30 мВ. При значении ζ-потенциала выше 30 мВ золи практически не коагулируют. Чем меньше ζ-потенциал, тем быстрее происходит коагуляция. Максимальная скорость коагуляции отмечается при изоэлектрическом состоянии системы.

Лиофильные и лиофобные коллоидные системы по устойчивости резко различаются между собой. Лиофильные системы, являющиеся молекулярными коллоидами (например, глины), диспергируются самопроизвольно, образуя термодинамически устойчивые коллоидные растворы, в то время как лиофобные коллоиды не могут диспергироваться самопроизвольно. Формирующиеся при этом дисперсии термодинамически неустойчивы и характеризуются высоким значением свободной поверхностной энергии на межфазной границе. Диспергирование лиофобных коллоидов осуществляется за счет внешней работы или химических процессов.

Для лиофобных золей характерна сравнительно короткая стадия скрытой коагуляции. К настоящему времени наиболее изучена коагуляция золей, вызываемая всеми электролитами. Было обнаружено, что все электролиты вызывают коагуляцию при увеличении концентрации их в растворе до некоторого критического значения, называемого *порогом коагуляции*, который обычно невелик и выражается в долях миллимолей на литр золя. По мере превышения концентрации электролита выше порога коагуляции происходит явная и быстрая коагуляция. Обратная «порогу коагуляции» величина называется *коагулирующей способностью* электролита, которая зависит от числа заряда иона: чем выше заряд иона, тем большей коагулирующей способностью обладает электролит. Например, ионы Al^{3+} вызывают коагуляцию в значительно меньшей концентрации, чем ионы Ba^{2+}. Коагулирующая способность двухзарядного иона в сравнении с однозарядным ионом казалось бы должна быть больше в два раза, а трехзарядного — в три раза. Однако экспериментально показано, что ион Al^{3+} обладает коагулирующей способностью в 500 раз больше, чем ион K^+. Принимая среднюю коагулирующую способность однозарядного катиона за единицу, для двухзарядного коагулирующая способность в среднем равна 80, а для трехзарядного — около 500. Установлена закономерность (правило Шульце—Гарди), что коагуляцию вызывает ион противоположного знака по отношению к знаку заряда коллоидных частиц: для положительных — анион, для отрицательных — катион. Коагулирующее действие иона тем выше, чем выше его заряд. При этом коагулирующий ион частично переходит в коагулят.

Правило Шульце—Гарди имеет приближенный характер, так как коагулирующее действие зависит не только от заряда ионов.

При одном и том же анионе порог коагуляции однозарядных катионов, которые можно расположить в ряд, не одинаков:

$$Li^+ > Na^+ > K^+ > Rb^+ > Cs^+$$

При одном и том же катионе однозарядные анионы располагаются в ряд

$$I^- > NO_3^- > Br^- > Cl^-$$

Эти ряды ионов называются лиотропными. Некоторые ионы выпадают из правила; например, ионы H^+ и OH^- обладают сильно повышенной коагуляционной способностью.

Скоагулировавшая дисперсная фаза коллоидной системы уносит с собой часть коагулирующего иона, так как при этом имеет место частичный обмен противоионов мицелл золя на коагулирующие ионы электролита.

Для объяснения процесса коагуляции электролитами было предложено несколько теорий: химическая, адсорбционная, электростатическая. Однако эти теории не полностью объясняли всю сложность механизма коагуляции коллоидных систем электролитами.

В соответствии с современной теорией электролитной коагуляции, разработанной Б. В. Дерягиным и Л. Д. Ландау, порог коагуляции γ определяют из следующего уравнения:

$$\gamma = C\frac{\varepsilon^3 (kT)^5}{A^2 e^6 z^6},$$

где C — константа, слабо зависящая от отношения числа зарядов катиона и аниона электролита; ε — диэлектрическая проницаемость; k — константа Больцмана; T — температура; A — константа ван-дер-ваальсового притяжения; e — заряд электролита; z — заряд коагулирующего иона.

Из уравнения видно, что порог коагуляции обратно пропорционален величине заряда коагулирующего иона в шестой степени.

Эта теория исходит из того, что сольватные слои, окружающие частицы, обладают упругостью и повышенной вязкостью, препятствуя слипанию частиц, а между поверхностями частиц действует дополнительно «расклинивающее давление», вызванное ионной атмосферой и противодействующее силам молекулярного взаимодействия. Коагуляция происходит тогда, когда молекулярные силы взаимодействия частиц превышают «расклинивающее давление» дисперсионной среды между частицами. Коагуляция возможна тогда, когда к одному золю добавить другой золь с противоположным зарядом частиц (взаимная коагуляция). При этом электростатические силы меняют знак и становятся силами притяжения. При взаимной коагуляции в осадок выпадают совместно частицы обоих золей. Взаимную коагуляцию широко используют в практике для очистки природных и промышленных вод от тонкодисперсных взвешенных частиц. Например, на водопроводных станциях перед поступлением воды на песчаные фильтры к воде добавляют немного $Al_2(SO_4)_3$ или $FeCl_3$, которые, подвергаясь гидролизу, образуют положительно заряженные золи гидроксидов алюминия или железа:

$$Al_2(SO_4)_3 + 6HOH \rightleftarrows 2Al(OH)_3 + 3H_2SO_4$$

или

$$FeCl_3 + 3HOH \rightleftarrows Fe(OH)_3 + 3HCl$$

Вследствие взаимной коагуляции отрицательно заряженных твердых частиц, находящихся в воде, и положительно заряженных частиц гидроксидов алюминия или железа происходит быстрое оседание частиц взвеси совместно с осадками $Al(OH)_3$ или $Fe(OH)_3$.

Наряду с этим коагуляцию золей можно вызвать повышением температуры, способствующей уменьшению сольватации ионов диффузного слоя частиц и снижающей при этом ζ-потенциал.

Коагуляция является процессом обратимым, который, в зависимости от условий, может протекать не до конца, а с установлением динамического равновесия. Процесс, обратный коагуляции, т. е. переход коагулята в золь, называется пептизацией или дезагрегацией. При пептизации частицы скоагулировавшего осадка в результате адсорбции тех или иных ионов приобретают одноименный заряд, взаимно отталкиваясь, переходят в раствор, образуя золь. В результате адсорбции происходит повышение ζ-потенциала частиц и увеличение степени их сольватации (гидратации). Чем меньше времени прошло с момента коагуляции, тем более вероятна пептизация осадка. По мере постепенного агрегирования частиц уменьшаются и дисперсность, и поверхностная энергия, что делает процесс пептизации необратимым.

Пептизацию возможно вызвать удалением электролита промыванием осадка. Так, промыванием водой возможно провести пептизацию глины. При этом на поверхности частиц глины возникают ионно-сольватные слои, ослабляющие связь между частицами глины. Добавление небольшой массы пептизатора позволяет восстановить структуру двойного электрического слоя. Так, пептизацию осадка гидроксида железа (III) можно вызвать небольшими добавками соляной кислоты или хлорида железа. Образующиеся при этом в растворе потенциалопределяющие ионы Fe^{3+} и FeO^+ адсорбируются частицами осадка. Амфотерные коагуляты, например $Al(OH)_3$, пептизируются при такой добавке щелочей или кислот, которой достаточно для увеличения ζ-потенциала.

Стабильность гидрофобных золей зависит большей частью от заряда частиц, в то время как для гидрофильных золей это менее важно, поскольку они стабилизируются посредством сольватации или гидратации.

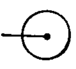
Проведенные П. А. Ребиндером исследования показали, что адсорбционно-сольватные слои следует рассматривать как двухмерные квазикристаллические прослойки, которые обладают сопротивлением сдвигу и высокой вязкостью, образуя структурно-механический барьер, препятствующий контакту частиц. Создающие структурно-механический барьер вещества (в основном поверхностно-активные и высокомолекулярные) названы стабилизаторами.

Коллоидные растворы коагулируют при невысокой концентрации электролитов. Однако устойчивость их может быть значительно повышена путем создания дополнительно на поверхности частиц адсорбционных слоев с повышенными структурно-механическими свойствами. Стабилизация лиофобного золя за счет добавления незначительной массы высокомолекулярных (лиофильных) соединений (желатина, казеината натрия, мыла, белков и пр.), способствующих образованию на поверхности частиц адсорбционно-сольватных слоев, полностью предотвращая коагуляцию электролитами, называется защитным действием стабилизаторов. Для количественной оценки защитных свойств различных веществ введено понятие «золотого числа», под которым понимают ту минимальную массу стабилизирующего вещества (в мг), которую следует добавить, чтобы защитить 10 мл красного золя золота от коагуляции с появлением синей окраски при добавке к золю 1 мл 10%-ного раствора хлорида натрия. Например, «золотое число» желатины равно 0,008. Это значит, что 0,008 мг ее защищает 10 мл золя золота от коагуляции 1 мл 10%-ного раствора NaCl.

5.3. ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА В СИЛИКАТНЫХ СИСТЕМАХ

Поверхностно-активные вещества (ПАВ) способствуют снижению поверхностного (межфазного) натяжения вследствие адсорбции и ориентации молекул на поверхности раздела фаз. Они характеризуются незначительной величиной максимально возможной концентрации их в растворе в молекулярной форме, способностью образовывать мицеллы выше определенной, так называемой критической концентрации мицеллообразования (ККМ), связанной с уменьшением свободной энергии системы, а также солюбизацией водонерастворимых веществ внутри мицелл. ПАВ в основном являются органическими соединениями, молекулы которых имеют дифильное строение, т. е. содержат лиофильные (гидрофильные) и лиофобные (гидрофобные) группы атомов. Гидрофильные группы способствуют растворению ПАВ в воде, а гидрофобные (в основном углеводородные) — в неполярных средах. При адсорбции дифильных молекул гидрофильные группы атомов ориентируются в сторону полярной (например, водной) фазы, а гидрофильные — в сторону неполярной (углеводородной) фазы.

Относительно воды к поверхностно-активным веществам относятся многие органические соединения (жирные кислоты с большим углеводородным радикалом, соли этих кислот (мыла), сульфокислоты и их соли, спирты, амины). Обладающая значительным дипольным моментом и хорошо гидратирующаяся полярная группа обусловливает сродство ПАВ к воде. Гидрофобная углеводородная группа (радикал) является причиной пониженной растворимости этих соединений.

Дифильные молекулы ПАВ общепринято обозначать: 

где кружок обозначает полярную группу, а линия — неполярный радикал.

Полярной частью молекул ПАВ могут быть группы с высоким дипольным моментом: —COOH, —OH, —NH_2, —SH, —SN, —NO_2, —NCS, —CHO, —SO_3H.

Неполярной частью молекул ПАВ служат алифатические или ароматические углеводородные радикалы. При этом длина радикала в значительной степени определяет поверхностную активность молекулы.

По способности к диссоциации в водных растворах ПАВ разделяют на ионные (ионогенные) и неионные (неионогенные). Ионные (ионогенные) диссоциируют в растворе на ионы, одни из которых поверхностно-активные, а другие не обладают поверхностной активностью. В зависимости от знака заряда ионогенные подразделяют на анионные, катионные и амфотерные (амфолитные).

Анионные ПАВ диссоциируют в воде с образованием поверхностно-активных анионов, которые, адсорбируясь на поверхности, заряжают ее отрицательно. К этому типу ПАВ относятся карбоновые кислоты и их соли (мыла), алкилсульфаты, алкиларилсульфонаты, фосфаты и тиосульфаты, а также соли синтетических жирных кислот (СЖК), которые представляют собой водорастворимые ПАВ на основе сульфокислот и их соли с многозарядными катионами.

Катионные ПАВ диссоциируют в воде с образованием поверхностно-активных катионов, которые, адсорбируясь на поверхности, заряжают ее положительно. К этому типу ПАВ относятся соли первичных, вторичных и третичных аминов, а также соли алкилзамещенных аммониевых оснований.

Амфотерные ПАВ, содержащие две функциональные группы, в зависимости от pH среды обладают анионактивными или катионактивными свойствами.

Неионогенные ПАВ — вещества, молекулы которых в растворах не диссоциируют на ионы. Молекулы таких веществ состоят из длинной углеводородной цепочки с несколькими полярными неионогенными группами (гидроксильными или эфирными) на конце, обусловливающими растворимость в воде. К этому типу ПАВ относятся оксиэтилированные жирные кислоты с различной длиной оксиэтиленовой цепи. Такие ПАВ позволяют при синтезе регулировать гидрофильность путем изменения длины оксиэтиленовой цепи. В этом их преимущество.

Дифильные ПАВ делят на истинно растворимые и коллоидные.

Истинно растворимыми в воде являются органические соединения с небольшим углеводородным радикалом (низшие спирты, фенолы, кислоты, их соли и др.), находящиеся в растворе в молеку-

лярно-дисперсном состоянии вплоть до концентрации их истинной растворимости.

Коллоидные ПАВ способны образовывать термодинамически устойчивые гетерогенные дисперсные системы. Они обладают высокой поверхностной активностью и малой истинной растворимостью. При некоторой концентрации, называемой критической концентрацией мицеллообразования (ККМ), самопроизвольно образуются агрегаты молекул — мицеллы, вследствие чего общая растворимость ПАВ, обусловленная образованием наряду с истинным также и коллоидного раствора, резко увеличивается, тогда как молекулярная растворимость остается неизменной.

ККМ — одна из наиболее важных физико-химических констант, определяющих различные свойства ПАВ — изменение термодинамических функций при мицеллообразовании, зависимость поверхностного натяжения от концентрации ПАВ, равновесное распределение ПАВ между объемом и поверхностью, влияние добавок на поверхностную активность ПАВ.

Разработан ряд методов определения ККМ различных ПАВ: по электрической проводимости, измерению чисел переноса, адсорбции красителей, солюбилизации, поверхностному натяжению, показателю преломления.

Одна из важных характеристик коллоидных ПАВ — соотношение двух противоположных групп молекулы — гидрофильной и гидрофобной (липофильной), называемое *гидрофильно-липофильным балансом* (ГЛБ), который позволяет с энергетических позиций количественно оценить и выразить в виде условных групповых чисел степень взаимодействия с водой отдельных групп, составляющих ПАВ. Гидрофильные группы имеют положительные групповые числа, а гидрофобные — отрицательные. Чем выше гидрофильность, тем выше число ГЛБ, которое определяет область применения ПАВ.

Влияние ПАВ на процессы твердения вяжущих веществ. Многие свойства цементного камня, образующегося в результате коллоидно-кристаллизационных процессов твердения минеральных вяжущих веществ, могут регулироваться посредством введения малых добавок поверхностно-активных веществ. Добавки органического и неорганического происхождения, которые вводятся в состав вяжущего при помоле или при затворении водой, способствуют изменению структуры за счет адсорбционного модифицирования гидратных новообразований, формирующихся в процессе схватывания и твердения вяжущего. Добавки поверхностно-активных веществ к вяжущим повышают пластичность растворных и бетонных смесей, снижают водопотребность, уменьшают расслаивание и водоотделение, повышают морозостойкость и коррозионную стойкость затвердевших цементных растворов и бетонов.

Поверхностно-активные вещества, адсорбция которых на поверхности частиц цемента вызывает дополнительную их пептизацию и облегчает диспергирование в водной среде, а также повыша-

ет их устойчивость по отношению к процессам коагуляции, относятся к гидрофилизующим или гидрофильным. Другая группа поверхностно-активных веществ, адсорбция которых сопровождается химической фиксацией их полярных групп с образованием на поверхности частиц цемента нерастворимых в воде кальциевых мыл, относится к гидрофобизирующим или гидрофобным.

Гидрофилизующими добавками являются соли лигносульфонатов (в частности, натриевая соль) с большим содержанием сахаров, сульфитно-дрожжевая бражка, глюкоза, глюконат натрия и др., а гидрофобизующими — олеиновая кислота, канифольные или абиетиновые мыла, нафтеновые мыла и др.

Пластифицирующее действие гидрофилизующих добавок обеспечивается за счет образования гидрофильной адсорбционной пленки на поверхности частиц цемента и формирующихся гидратных новообразований. Адсорбционное покрытие удерживает на поверхности достаточно толстый слой воды, связанный с поверхностью молекулярными силами. Адсорбционно-гидратные оболочки снижают силы сцепления между частицами, повышая подвижность цементно-водной дисперсии, а также замедляют процессы гидратации цемента вследствие возникновения диффузионных сопротивлений в переходных слоях.

Так, при массовой доле 0,1% лигносульфонаты с высоким содержанием сахаров сначала замедляют гидратацию C_3S, а затем ускоряют ее. Добавка 0,1% глюкозы задерживает гидратацию C_3S на 11 дней, тогда как то же содержание глюконата натрия полностью подавляет ее. Замедляющий эффект лигносульфоната объясняется присутствием примесей сахарной кислоты, являющейся более эффективной, чем одни сахара, вследствие их электрического заряда и стабильности. Будучи ионизированными, анионы сахарной кислоты адсорбируются на положительно заряженной поверхности C_3S, замедляя его гидратацию. При этом лигносульфонаты замедляют или полностью подавляют рост кристаллов гидроксида кальция из пересыщенного раствора.

Исследования в области модифицирования гидратирующихся минеральных вяжущих, выполненные В. Г. Батраковым с сотр., позволили выявить механизм взаимодействия цементно-водных систем с поверхностно-активными веществами, классифицировать их и предложить новые высокоэффективные пластификаторы. При этом установлено, что пластифицирующее действие ПАВ повышается при переходе от неионогенных к анионоактивным.

Гидрофильные пластификаторы с полярными сульфо- и гидроксигруппами (например, лигносульфонат натрия), будучи введенными в цемент, замедляют его гидратацию вследствие формирования на поверхности зерен цемента адсорбционных пленок, труднопроницаемых для воды. Поэтому предложено в качестве высокоэффективных пластификаторов использовать соединения линейной структуры, имеющие в цепи радикалы повышенной молекулярной массы (нафталин, меламин, антрацен, фенол) и активные полярные

группы (сульфо- и карбоксигруппы), реакционноспособные к гидратирующимся зернам цемента. Исходными соединениями для синтеза таких пластификаторов, называемых суперпластификаторами, являются бензосульфокислоты, нафтеновые сульфокислоты, а также сульфированные нафталин- и меламинформальдегидные олигомеры. Такие соединения способны адсорбироваться на поверхностях раздела фаз и образовывать пространственные коагуляционные структуры.

Принято считать, что ПАВ, снижающие водопотребность равноподвижных бетонных смесей в пределах 5...20%, относятся к обычным пластификаторам, а ПАВ, которые снижают водопотребность на 20...30%,— к суперпластификаторам.

В зависимости от химического состава суперпластификаторы подразделяют на следующие группы:

1) сульфированные меламинформальдегидные соединения и комплексы на их основе;

2) сульфированные нафталинформальдегидные соединения и комплексы на их основе;

3) модифицированные, не содержащие сахаров, лигносульфонаты;

4) производные оксикарбоновых кислот.

Выпускаемый промышленностью суперпластификатор «С-3» разработан на основе продуктов конденсации нафталинформальдегидных сульфированных соединений.

Адсорбция растворенных в воде ПАВ на гидрофильных адсорбентах — частицах гидратирующегося цемента, сопровождается закреплением функциональных сульфогрупп на поверхности частиц цемента и гидратных новообразований, а углеводородная цепь располагается в направлении от частиц, формируя около них адсорбционный слой толщиной в одну или несколько (при повышенных концентрациях ПАВ) молекул (рис. 40). Сформировавшийся адсорбционный слой изменяет ζ-потенциал двойного электрического слоя частиц цемента, развивая силы их взаимного отталкивания.

Цементно-водная суспензия в начале твердения характеризуется удельной поверхностью дисперсной фазы около $3\cdot10^2$ м²/кг, размером частиц цемента в пределах $10^{-4}...10^{-6}$ м и меньше, удельной поверхностью гидросиликатного геля около $2\cdot10^5$ м²/кг при расстоянии между частицами $15\div30\cdot10^{-10}$ м, что значительно меньше толщины двойного электрического слоя частиц дисперсной фазы, ζ-потенциал цементно-водной суспензии (pH 12...13) при введении водного раствора продукта конденсации β-нафталинсульфокислоты и формальдегида изменяется от 11 до 25...30 мВ. Вследствие электрических поверхностных явлений происходит экранирование сил межмолекулярного притяжения, обеспечивая дефлокуляцию цементных частиц и их агрегативную устойчивость.

Дефлокуляция гидратированных частиц цемента способствует высвобождению иммобилизованных флокулами молекул воды, увеличивая общий объем дисперсионной среды, снижая вязкость цементной суспензии, что обусловливает ее разжижение. Примерно такой же механизм действия ПАВ имеет место при разжижении глинистых суспензий, который обеспечивает снижение вязкости без значительного разбавления шликера жидкостью. Для стабилизации и разжижения глинистых суспензий используют отходы производства целлюлозы, производные галловой кислоты, метилцеллюлозу и карбоксиметилцеллюлозу.

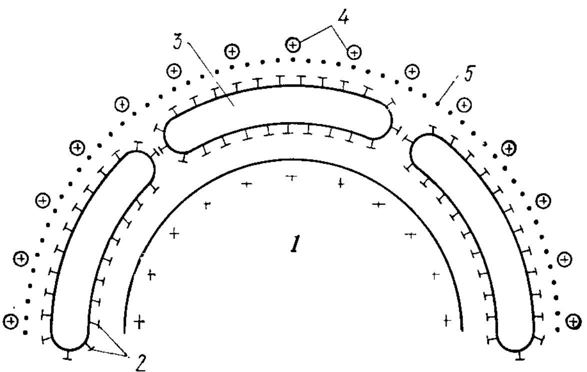


Рис. 40. Схема взаимодействия суперпластификатора с частицей цемента:

1 — частица цемента; *2* — отрицательные ионы суперпластификатора; *3* — молекула суперпластификатора; *4* — положительные ионы жидкой фазы; *5* — водная оболочка

Механизм действия ПАВ на цементные пасты, растворные и бетонные смеси, представляющие собой многофазные системы (твердые частицы, вода, вовлеченный воздух), должен рассматриваться с учетом соотношения этих фаз и сил, взаимодействующих между ними и определяющих реологические характеристики смеси.

Уменьшение сил сцепления между частицами твердой фазы в смесях достигается действием механических сил (частицы заполнителя размером 1...30 мм), капиллярных сил (частицы размером 0,1...1 мм), поверхностных сил флокулирующих частиц (размером $2\cdot10^{-4}...0{,}1$ мм), поверхностных сил коллоидных частиц (размером $10^{-6}...2\cdot10^{-4}$ мм), а также молекулярных сил, действующих в растворе. Технологически такое снижение взаимодействия между частицами твердой фазы достигается механическим воздействием на смесь (интенсивное перемешивание, вибрирование), а также введением в смесь добавок ПАВ и тонкодисперсных минеральных частиц с положительным ζ-потенциалом.

5.4. СТРУКТУРНО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИЛИКАТНЫХ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

По мере увеличения дисперсной фазы в высокодисперсных системах формирование структуры сопровождается переходом золей к структурированным жидкостям, затем к гелеобразному состоянию

и, наконец, к твердому телу. Такая схема перехода структуры характерна, в частности, для твердеющих минеральных вяжущих веществ — цементов, извести, гипса и пр. Большинство твердых и жидких тел представляет собой структурированные дисперсные системы. Пространственные структуры, образующиеся под воздействием различных факторов, являются следствием сцепления или срастания между собой частиц дисперсной фазы. Как твердо-, так и жидкообразные структуры формируются во многих силикатных системах, обусловливая разнообразие свойств материалов. Процесс образования пространственного структурного каркаса в результате сцепления или срастания частиц дисперсной фазы, сопровождающийся увеличением прочности системы, называется структурообразованием. Формирование структуры связано с изменением механических свойств системы — вязкости, пластичности, упругости, прочности, в силу чего эти свойства называют структурно-механическими или реологическими.

Структуры, образующиеся в высокодисперсных системах, П. А. Ребиндер предложил классифицировать на коагуляционные (тиксотропно-обратимые) и конденсационно-кристаллизационные (необратимо-разрушающиеся).

Коагуляционные структуры образуются при сцеплении частиц ван-дер-ваальсовыми силами в звенья, цепочки, пространственные сетки, агрегаты.

Конденсационно-кристаллизационные структуры возникают в результате срастания частиц химическими силами с формированием жесткой структуры. При срастании аморфных частиц образуется структура, называемая конденсационной, кристаллических частиц — кристаллизационной.

Коагуляционные структуры. Достигнув определенного размера, агрегированные частицы образуют коагулят (коагулюм). При вовлечении дисперсионной среды в пространственную сетку агрегирующихся частиц имеет место гелеобразование, т. е. переход коллоидного раствора из свободнодисперсного состояния (золя) в связнодисперсное (гель).

Твердообразная текучая коллоидная система с пространственно-сетчатым расположением частиц, ячейки между которыми заполнены дисперсионной средой, называется гелем.

В зависимости от природы вещества различают хрупкие (неэластичные) гели и эластичные гели (студни).

Хрупкие гели образуются коллоидными частицами SiO_2, TiO_2, SnO_2, Fe_2O_3, V_2O_5 и т. п. Гели, впитывая смачивающую их жидкость, почти не изменяются в объеме, а потеряв жидкость, резко изменяют свои свойства, становясь хрупкими. Типичным примером хрупкого геля является гель кремниевой кислоты. В атмосфере, насыщенной парами воды, гель H_2SiO_3, имея сильнопористую структуру с множеством узких жестких капилляров (диаметром до 2... 4 нм), интенсивно поглощает воду. Будучи помещенным в эксикатор над серной кислотой свежеободненный гель будет терять воду. Обезвоживание и поглощение воды гелем кремниевой кислоты обратимо, однако кривые оводнения и обезвоживания не совпадают. Такое расхождение прямого и обратного процессов называется гистерезисом. Наличие гистерезисной петли наблюдается также у гелей гидроксидов железа и алюминия, а также у некоторых других гидроксидов. Такой характер прямого и обратного процессов объясняется различием условий смачивания при наличии воздуха (при оводнении) или воды (при обезвоживании) на стенках капилляров. Измеряя объем поглощенной жидкости при различных давлениях пара, определяют относительную емкость капилляров различных размеров.

Эластичные гели (студни) характерны в основном для высокомолекулярных полимеров. Такие гели поглощают не все смачивающие их жидкости, а только те, которые имеют химическое сходство по составу. Поглощение жидкости эластичным гелем сопровождается увеличением объема — набуханием.

Дисперсным системам с коагуляционными структурами свойственно явление синерезиса — самопроизвольного уменьшения объема геля с выделением из него дисперсионной среды, находящейся в геле.

Процессы набухания, растворения, гелеобразования и высушивания определяются природой вещества и могут происходить многократно или только один раз. Например, при прибавлении к разбавленному водному раствору силиката натрия соляной кислоты образуется коллоидный гель кремниевой кислоты. Высушивание такого геля мало изменяет его объем, так как выделяющаяся вода замещается воздухом. Свойства этого геля с уменьшением содержания воды изменяются постепенно — от пластичного до жесткого.

Гели, из которых удаленная жидкая фаза способна ими вновь поглощаться, называются ксерогелями. Например, продукты гидратации цемента, формирующиеся в затвердевшем материале, обладают свойствами ксерогелий, которые в результате неоднократного увлажнения и сушки снижают физико-механические свойства, стабилизирующиеся затем через несколько циклов. На свойства затвердевшего цемента при его увлажнении существенное влияние оказывают два фактора: поверхностная энергия коллоидных частиц и расклинивающее давление воды. При относительной влажности ниже 50% основное влияние на свойства цементного камня оказывает поверхностная энергия частичек геля, изменяющаяся вследствие сорбции воды. По мере повышения относительной влажности свыше 50% частички геля отделяются друг от друга тонкой пленкой воды под воздействием расклинивающего давления воды. Это приводит к тому, что при высокой относительной влажности цементный ксерогель обладает меньшей механической прочностью в сухом состоянии.

Поглощение среды может быть как за счет капиллярного всасывания, так и за счет расширения структуры геля вследствие воз-

никновения расклинивающего давления и заполнения образовавшихся промежутков дисперсионной средой. При этом имеет место набухание ксерогеля, т. е. явление, обратное синерезису, —процессу самопроизвольного уменьшения размеров геля с одновременным выделением из него дисперсионной среды (интермицеллярной жидкости). Это происходит за счет перегруппировки частиц, обусловленной их тепловым движением, с последующим увеличением контактов между частицами и появлением кристаллизационных мостиков. В конечном итоге такой процесс может привести к формированию монолитного кристалла. Например, в течение геологических эпох в природе идет процесс:

$$\text{Золь } SiO_2 \rightarrow \text{Селикагель} \rightarrow \text{Опал} \rightarrow \text{Халцедон} \rightarrow \text{Кварц}$$

Процессы уплотнения и отделения жидкости наблюдаются также у гелей гидроксидов железа, алюминия, меди и других в результате коагуляционного структурообразования. Следствием синерезиса являются резкое повышение прочности и потеря тиксотропных свойств. Синерезису способствуют все факторы, вызывающие коагуляцию.

Тиксотропные явления в силикатных системах. Коагуляционные системы в результате механических воздействий способны к обратимому разрушению и восстановлению структуры. Это явление, называемое *тиксотропией*, характерно для многих силикатных дисперсных систем. Например, суспензия бентонитовой глины при содержании дисперсной фазы больше 10% полностью утрачивает текучесть, приобретая упругие свойства, а при небольших механических нагрузках (при слабом встряхивании) снова полностью разжижается.

Явление тиксотропии характерно для многих золей. Так, золи Fe_2O_3, WO_3, V_2O_5 при определенных концентрациях коллоидных частиц и электролитов многократно могут переходить в гели.

Образование и разрушение тиксотропных структур широко используют в технологических процессах. В частности, глинистые водные суспензии, обладающие тиксотропными свойствами, широко применяют при бурении нефтяных и газовых скважин. Попадая на стенку скважины, глинистый раствор упрочняется, предотвращая осыпание породы в скважину.

Иногда вовлечение воздуха цементным тестом или раствором приводит к возникновению так называемого ложного схватывания. Этот вид схватывания, тиксотропный по своей природе, обусловлен взаимодействием поверхностных зарядов противоположного знака, возникающих на частицах гидратирующегося цемента.

Ложное схватывание переходит в нормальное при введении добавок, снижающих водопотребность или замедляющих схватывание. Адсорбция таких добавок приводит к возникновению заряда одного и того же знака на всех фазах гидратирующихся частиц цемента. Тиксотропное схватывание предотвращается перемешиванием цементного теста в течение 4 ... 11 мин.

Тиксотропные структуры, формирующиеся при приготовлении и укладке цементных растворов и бетонов, в результате механических воздействий (вторичное перемешивание или вибрирование смеси) переходят в исходное разжиженное, удобоукладываемое состояние.

Обратное тиксотропии явление называется *дилатансией*. Этот процесс, выражающийся в загустевании вследствие механического воздействия, наблюдается в суспензиях зерен кварца в воде или в концентрированных растворах метасиликата калия при избытке кремниевой кислоты. В результате механического воздействия на высококонцентрированный раствор жидкого стекла происходит резкое его загустевание и переход в твердое состояние. Механизм дилатансии объясняется нарушением непрерывных водных оболочек в результате резкого увеличения напряжения сдвига. При этом в системе появляются воздушные пустоты, способствующие загустеванию. Явление дилатансии иногда наблюдается в отливочных глинистых массах.

Конденсационно-кристаллизационные структуры. Эти структуры, формирующиеся в результате образования прочных химических связей между частицами (конденсационные структуры) либо вследствие сращивания кристаллов в процессе возникновения новой фазы (кристаллизационные структуры), не проявляют тиксотропии, пластичности и эластичности, а обладают упруго-хрупкими свойствами.

Типичный пример формирования конденсационно-кристаллизационной структуры — структура затвердевших минеральных вяжущих веществ. Растворение безводных вяжущих и последующее выкристаллизовывание из пересыщенных растворов гидратных новообразований является главным условием образования конденсационно-кристаллизационных структур. Регулирование такой структуры достигается изменением степени пересыщения и длительности существования периода пересыщения, дисперсностью исходного вяжущего, введением в твердеющую систему электролитов и поверхностно-активных веществ.

К важнейшей характеристике дисперсной структуры твердения относится зависимость ее прочности от содержания структурообразующего вещества — гидратных новообразований.

Типичные кристаллизационные структуры формируются при спекании, например, композиции глинистых минералов. В этом случае структура обусловливает основные свойства керамических материалов — водопоглощение, плотность, пористость, а также характер кристаллических новообразований.

Н. Н. Круглицкий с сотр. исследовали процессы образования кристаллизационных структур при спекании композиций глинистых минералов различных кристаллохимических типов.

Исследования композиций в системах каолинит — гидрослюда и каолинит — глауконит, обожженных в температурном интервале 1000 ... 1100°С, показали, что генезис глинистых минералов влияет на процессы кристаллизационного структурообразования и обуслов-

ливает изменение абсолютных величин показателей. В то же время общие закономерности изменения свойств в исследованных системах аналогичны.

5.5. ВОДА В СОЕДИНЕНИЯХ ГИДРАТИРОВАННЫХ СИЛИКАТОВ

П. А. Ребиндер предложил по механизму взаимодействия жидкости с материалом выделять следующие четыре формы связи между ними: осмотическую, характерную для растворов и набухающих структур; физико-механическую, проявляющуюся при удержании воды капиллярными силами в макро- и микропорах материала; физико-химическую, обусловленную адсорбционными силами на поверхности материала; химическую, при которой вода связана химическими силами в гидратах и кристаллогидратах.

Вода, удерживаемая в порах материала силами поверхностного натяжения, называется *капиллярной*. Твердым телам, имеющим капиллярную пористость, в частности цеолитам, свойственна капиллярная конденсация, т. е. сжижение паров в узких порах при давлениях меньше давления насыщенного пара (p_0) при данной температуре.

Капиллярная конденсация имеет гистерезисный характер сорбции, который заключается в том, что количество вещества, адсорбировавшегося в порах при каком-либо значении относительного давления p/p_0, отличается от количества, которое при этих же условиях десорбируется.

Капиллярная конденсация позволяет определить эффективный радиус пор ($r_{эф}$), используя при этом уравнение Кельвина

$$\ln(p/p_0) = -\frac{2V_m\gamma}{r_{эф}RT}\cos\varphi,$$

где p — критическое значение равновесного давления, при котором пар должен конденсироваться; p_0 — давление насыщенного пара при абсолютной температуре T; γ — поверхностное натяжение; V_m — молярный объем жидкости; φ — краевой угол мениска жидкости со стенками капилляра.

Отрицательный знак в уравнении свидетельствует о том, что p будет меньше, чем p_0, если краевой угол смачивания меньше 90°.

Для вычисления $r_{эф}$ уравнение Кельвина имеет вид

$$\frac{r_{эф}}{2} = -\frac{V_m\gamma}{RT\ln(p/p_0)}\cos\varphi.$$

Кристаллохимические исследования с привлечением рентгеноструктурного анализа, выполненные Дж. Берналом по определению положения молекул воды в кристаллических веществах, показали, что выделение молекул воды при нагревании кристалла не обязательно указывает на то, что эти молекулы существовали в кристалле и до его нагревания. Выделяющаяся вода могла образовываться

также при разложении кристалла при наличии в его структуре ионов гидроксила OH^- или ионов оксония H_3O^+. Например, гидроксидам алюминия $Al_2O_3\cdot H_2O$ и $Al_2O_3\cdot 3H_2O$ реально отвечают формулы $AlO(OH)$ и $Al(OH)_3$. С помощью рентгеновского анализа, используя законы кристаллохимии, можно установить характер связи водорода в гидратированных веществах. В присутствии кислорода, фтора и азота водород образует частично ионизированные соединения с наличием направленных водородных или гидроксильных связей.

Число и направление водородных и гидроксильных связей, определяемое путем дифракции нейтронов, электронов или рентгеновского излучения, позволяют установить, присутствуют ли в данном веществе молекулы H_2O или же группы OH^-. Этими методами было показано, что афвиллит $Ca_3Si_2O_{10}H_6$ содержит водород в обеих формах (воды и гидроксила), что отвечает формуле $Ca_3(SiO_3OH)_2\cdot 2H_2O$.

Характерные свойства гидратов солей кислородных кислот, оксидов и гидроксидов объясняются способностью образовывать гидроксильные связи, обусловленные электростатическим притяжением частично экранированных атомов водорода. Эти вещества, имеющие различную структуру, содержат кристаллизационную воду. Установлено, что устойчивость гидратов зависит от способности молекул воды действовать в качестве распределителя электростатических зарядов, уменьшая или увеличивая эффективную поверхностную плотность.

Структурные типы гидратов определяются координацией молекул воды вокруг катионов, особенно вокруг небольших и сильно заряженных ионов.

По расположению молекул воды в кристаллических веществах Дж. Берналом предложена следующая их классификация: незогидраты — содержат молекулы воды в изолированном виде или в виде небольших групп, координированных вокруг иона, иногидраты — молекулы воды расположены в виде цепочек, филогидраты — молекулы воды расположены слоями, тектогидраты — содержат решетки молекулы воды в виде каркаса, устойчивого при низких температурах.

Незогидраты в свою очередь разделены на три подгруппы. В первой группе структурным элементом является изолированная молекула H_2O. К этой группе принадлежат цеолиты, в которых молекула воды помещается в пустотах сетчатой ионной структуры ($NaAlSi_2O_6\cdot H_2O$ — анальцим, $Na_2Al_2Si_3O_{10}\cdot 2H_2O$ — натролит, $NaAl_2Si_5O_{20}Ca\cdot 6H_2O$ — томсонит). В этих минералах молекулы воды могут быть обратимо удалены без значительного изменения структуры. Наряду с кристаллическими соединениями в этот класс входят стекла вулканического происхождения типа обсидиана. Вторая подгруппа образует структуры, в которых часть или все молекулы воды непосредственно координированы около иона металла. В этой подгруппе число молекул воды может быть меньше, чем ко-

ординационное число положительного иона относительно воды [$Li(OH_2)OH^-$, $Fe(OH_2)$ PO_4] число молекул воды равно координационному числу [$KMg(OH_2)_6(Cl, Br)_3$ — карналит, $Sr(OH_2)_8O_2$], число молекул воды больше координационного числа [$Cu(OH_2)_4SO_4 \cdot H_2O$ — медный купорос].

Иногидраты могут иметь как жесткую структуру, в которой молекулы воды образуют столбики и каналы ($CaSO_4 \cdot {}^1/_2H_2O$ — полуводный гипс, $CaAl_2Si_4O_{12} \cdot 6H_2O$ — шабазит, $Ca_6\{Al(OH)_6\}_2 \cdot (SO_4)_3 \cdot 26H_2O$ — гидросульфоалюминат кальция (эттрингит), $Mg_5(OH)_2(OH_2)_4Si_8O_{20} \cdot 4H_2O$ — аттапульгит, $Ba(OH_2)_2 \cdot Mn_5O_{10}$ — псиломелан), так и структуры, в которых полимеризованные молекулы связаны друг с другом молекулами воды ($C_{12}H_{25}SO_3H \cdot H_2O$ — додекансульфоновая кислота).

При выделении воды из шабазита и полуводного гипса не наблюдается изменения структуры кристаллов. В эттрингите же каналы по мере удаления из них молекул воды частично исчезают В эту группу входят кристаллы, структура которых составлена столбиками октаэдров, имеющих общие ребра, но не общие грани. Так, артинит $Mg_2(OH)_2CO_3 \cdot 3H_2O$ имеет двойные цепочки частично гидратированного брусита, в которых общие ребра октаэдров MgO заняты ионами OH^-, а наружные ребра, принадлежащие одному октаэдру, заняты молекулами H_2O, остаточный же заряд уравновешивается зарядом ионов CO_3^{2-}. Такая структура характерна для гидратированных соединений магния, образующих волокнистые агрегаты и обусловливающих им вяжущие свойства.

Филогидраты — наиболее изученные и имеющие существенное значение в природе и промышленности гидраты обладают структурой, в которой молекулы воды расположены слоями. Первая подгруппа филогидратов имеет фиксированное число молекул воды и определенное расстояние между слоями воды, а у второй подгруппы эти характеристики изменяются. К первой подгруппе филогидратов относится двуводный гипс $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, образованный из слоев $CaSO_4$, внутри которых имеются сильные ионные связи, а связи между слоями осуществляются посредством молекул воды, связанных с ионом Ca^{2+} в одном слое и с ионом SO_4^{2-} — в другом. В эту же подгруппу входит апофиллит $K(OH_2)_8Ca_4Si_8O_{20}F$.

Вторая подгруппа филогидратов, для которой характерно изменяющееся содержание молекул воды и расстояния между слоями воды, причем молекулы воды в слоях связаны посредством гидроксилов. В частности, в эту подгруппу входят: монтмориллонит $AlSi_2O_5(OH)_6$—OH_2O, галлуазит $Al_2Si_2O_5(OH)_4 \cdot 2H_2O$, вермикулит $(MgFe)_3(OH)_2AlSi_3O_{10} \cdot 4H_2O$, тоберморит (риверсайдит) $CaSiO_3 \cdot 2H_2O$.

Эта подгруппа может быть образована из первой подгруппы филогидратов включением правильных слоев молекул воды. В последовательных слоях молекулы воды могут быть связаны как с катионами безводных слоев кристаллического вещества, так и между ними. В первом случае молекулы удерживаются более прочно и выделяются только при температурах выше 200°С, а во втором — выделение воды происходит при температуре около 100°С. При этом вода между слоями не является жидкостью, так как молекулы ее находятся в фиксированном положении, как в структуре льда. В эту подгруппу входят глины и в большинство других гидратов.

В тектогидратах молекулы воды образуют непрерывную фазу, в которую включены другие молекулы или другие ионы, подобно тектосиликатам — полевым шпатам и цеолитам, в которых кремнезем стабилизирован присутствием посторонних молекул. В тектогидратах положительные ионы всегда окружены координационным полиэдром, образованным из молекул воды, атомы водорода которых направлены наружу. К тектогидратам, молекулы воды в которых образуют трехмерную решетку, относятся $NaOH \cdot 4H_2O$; $K_6P_2W_{18}O_{62} \cdot 28H_2O$. Так как дифракция молекул воды в тектогидратах замаскирована дифракционным действием более тяжелых атомов, этот вид гидратов менее изучен.

Расположение молекул воды и способ связи этих молекул в кристаллических веществах обусловливают их свойства — спайность, пластические деформации, термические, электрические и прочие свойства.

Н. Стокхаузен с сотр., изучая взаимодействие гелеобразной массы с адсорбированными молекулами воды в затвердевших цементных пастах, пришли к выводу, что можно выделить четыре модификации адсорбированной и капиллярно-конденсированной воды:

1) в капиллярах с радиусом более 100 нм находится свободная вода, которая заполняет поры при непосредственном контакте образца с водой; 2) конденсированная вода в капиллярах с радиусом более 10 нм образуется при высокой относительной влажности (95...100%) и обладает пониженным химическим потенциалом вследствие взаимодействия с твердой поверхностью, 3) вода, конденсированная при относительной влажности 60...90%, в капиллярах от 3 до 10 нм является структурной и замерзает при температуре около —43°С, 4) вода, адсорбированная в виде слоев (с толщиной, не превышающей 2,5 монослоев), не замерзает до температуры —160°С.

5.6. ГИДРАТАЦИЯ НЕКОТОРЫХ СИЛИКАТНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Гидратация, являющаяся частным случам сольватации, представляет собой процесс взаимодействия веществ с водой, при котором молекулы воды присоединяются к веществу, не разрушаясь.

При определенном составе образующиеся при гидратации кристаллические гидраты называются кристаллогидратами. Гидратация происходит в результате донорно-акцепторного, ди-

поль-дипольного, ион-дипольного взаимодействий между частицами, а также за счет образования водородных связей.

Различают гидратацию твердых веществ с образованием гидратов, гидратацию оксидов, гидратацию электролитов в растворах, гидратацию молекул в растворах, а также гидратацию органических и высокомолекулярных соединений. Гидратация характеризуется теплотой гидратации.

Наибольший интерес для химии силикатов представляет гидратация, сопровождающаяся образованием твердых гидратов, в состав которых молекулы воды входят в виде индивидуальных частиц, поэтому в химических формулах воду пишут отдельно. Например, $3CaO \cdot SiO_2 \cdot 6H_2O$, $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ и т. д.

Известны кристаллические гидраты двух типов: определенного и неопределенного составов.

В первых на одну молекулу вещества приходится определенное число молекул воды. Например, $CaCl_2 \cdot H_2O$, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$.

Для вторых характерно неопределенное число молекул воды, приходящееся на одну молекулу вещества, изменяющееся в зависимости от температуры и давления водяных паров в пространстве. Вода, входящая в состав кристаллогидратов, называется *кристаллизационной*. При определенной температуре кристаллогидрат может находиться в равновесии с безводным веществом. Молекулы воды в каждом из кристаллогидратов, как это установлено рентгенографически, располагаются в определенном порядке. В кристаллогидратах солей молекулы воды находятся вокруг катионов будучи связанными электростатически, а с некоторыми катионами-комплексообразователями — донорно-акцепторно.

При этом молекулы воды, удерживаемые электростатическими силами, заполняют пустоты в пространстве кристалла и межкристаллические поры. Обезвоживание таких гидратов не сопровождается изменением их кристаллической структуры. Например, цеолиты, имеющие неодинаковые размеры пор, способны поглощать и пропускать молекулы различных веществ, в том числе и молекулы воды, поэтому вода, адсорбированная такими кристаллами, называется, *цеолитной*.

Гидратация оксидов приводит к образованию щелочей, кислот, амфотерных гидроксидов. При этом образование гидроксидов сопровождается разложением молекул воды. Вода, пошедшая на образование гидроксидов, называется *конституционной*.

Гидратация оксидов обычно сопровождается значительным выделением теплоты. Например:

$$CaO + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 + 64{,}9 \text{ кДж/моль}$$

$$MgO + H_2O \rightarrow Mg(OH)_2 + (36{,}8 \ldots 41{,}9) \text{ кДж/моль}$$

Гидратация клинкерных минералов. *Гидратация* $3CaO \cdot SiO_2$ и $2CaO \cdot SiO_2$. Трехкальциевый силикат C_3S является основным минералом портландцемента, определяющим большинство технических свойств затвердевшего цементного камня, поэтому этот минерал может быть использован в качестве модели для объяснения образования конденсационно-кристаллизационных структур в гидратирующемся портландцементе. Предложено несколько механизмов гидратации C_3S, учитывающих как коллоидно-химические, так и кристаллохимические аспекты. Предложенный Я. Скални, Дж. Янгом механизм сводится к следующему.

C_3S реагирует с водой сразу же при контактировании. Во время индукционного периода происходит обмен ионов между раствором и твердым негидратированным C_3S, способствуя автокаталитическому увеличению скорости реакции. При этом большое количество продуктов гидратации с низкой плотностью и увеличенным объемом по сравнению с негидратированной фазой осаждается на покрытую водой поверхность минерала. Это обусловливает общее увеличение пористости системы, что, в свою очередь, снижает перенос ионов на поверхность раздела между твердым веществом и жидкостью, замедляя процесс гидратации. Этот период рассматривается как контролируемая диффузией стадия гидратации.

В начале гидратации происходят реакции:

$$C_3S \xrightarrow{H_2O} «C_2S» + Ca^{2+} + OH^-$$

где «C_2S» — структура C_3S с дефицитом гидроксида кальция в результате первоначального гидролиза;

$$«C_2S» \xrightarrow{H_2O} 2Ca^{2+} + H_2SiO_4^{2-} + 2OH^-$$

$$2H_2SiO_4^{2-} + 2OH^- \rightarrow Si_2O_7^{6-} + 3H_2O$$

В конце индукционного периода — реакции:

$$Ca^{2+} + 2OH^- \rightarrow Ca(OH)_2$$

$$2SiO_4^{4-} \xrightarrow{H_2O} Si_2O_7^{6-} + 2OH^- \rightarrow [SiO_3]^{2-} + 2nOH^-$$

В предложенном механизме процесс гидратации C_3S разделен на пять отдельных стадий.

Стадия I. При контакте C_2S с водой имеет место гидролиз, сопровождающийся протонированием (переходом протона) O^{2-} в OH^-, SiO_4^{4-} в $H_nSiO_4^{(n-4)}$ и Ca^{2+} в $Ca^{2+} \cdot aq$. Гидролиз происходит в основном на активных участках. В результате перехода в раствор Ca^{2+} на этих участках минерала образуется поверхностный слой продуктов реакции, представляющих собой группировки силикатных ионов $[H_3SiO_4]^-$ и $[H_4Si_2O_7]^{2-}$, связанных между собой водородными связями и несколькими ионами кальция. Образовавшийся аморфный слой имеет тенденцию к всасыванию воды и набуханию подобно осмотическому процессу. Равновесие зарядов поддерживается переходом ионов Ca^{2+} и OH^- в раствор, компенсируя ионы H^+, имеющиеся в растворе в результате гидролиза воды. Между по-

движным ионом Ca^{2+} и неподвижной поверхностью силикатных ионов образуется двойной электрической слой, обусловливая хемосорбцию.

Стадия II. Вследствие дальнейшего перехода в раствор ионов Ca^{2+} и OH^- образовавшийся на I стадии поверхностный слой продолжает развиваться. Однако вследствие того, что ионы должны проходить через двойной электрический слой, этот процесс замедляется. Свойства двойного электрического слоя будут определяться концентрацией ионов Ca^{2+}. Из находящихся в растворе групп атомов будут формироваться зародыши кристаллов $Ca(OH)_2$ или C—S—H.

Стадия III. По мере перехода ионов в раствор содержание их становится достаточным для роста зародышей кристаллов. Первоначально рост отмечается при пересыщении раствора относительно гидроксида кальция, происходящего вблизи поверхности зерен. Вследствие того, что перенос диоксида кремния через поверхностный слой частиц затруднен, образуются слаборазвитые кристаллы C—S—H. Рост кристаллов $Ca(OH)_2$, определяющийся степенью пересыщения жидкой фазы ионами Ca^{2+}, начинается в конце стадии II и продолжается на стадии III.

Стадии IV и V. На этих стадиях происходит дальнейший рост иглообразных кристаллов C—S—H. При этом образующиеся на ранее сформированных кристаллах C—S—H новые кристаллы будут отличаться по морфологии вследствие изменения содержания находяшихся в растворе ионов. Таким образом, возникающие гидраты C—S—H могут быть различными или может существовать переходный слой C—S—H.

Механизм гидратации β-C_2S может рассматриваться с тех же позиций, что и C_3S. Отличительная особенность состоит в уменьшении высокого пересыщения раствора ионами Ca^{2+} относительно $Ca(OH)_2$ и низкой экзотермией процесса гидратации. Общий состав и морфология C—S—H, формирующегося из β-C_2S и C_3S, оказываются сходными, за исключением небольшого различия в деталях микроструктуры.

Особенности кристаллического строения C_3S и β-C_2S обусловливает различие в скорости гидратации этих минералов. Однако для β-C_2S характерны существенное снижение степени пересыщения раствора гидроксидом кальция и низкое значение теплового эффекта реакции гидратации. Состав и морфологические особенности гидросиликатов C—S—H, формирующихся при гидратации C_3S и β-C_2S, оказываются в общем сходными, отличаясь лишь в деталях микроструктуры. Низкая степень насыщения раствора гидроксидом кальция при гидратации β-C_2S обусловливает формирование более крупных кристаллов $Ca(OH)_2$ по сравнению с кристаллами, образующимися при гидратации C_3S.

Гидратация C_3A. Исследования показали, что процесс гидратации C_3A определяется скоростью диффузии жидкой фазы через слой сформировавшихся в начальной стадии гидратов C_4AH_{13} и

C_2AH_8, имеющих гексагональную сингонию. Так как гидратация C_3A сопровождается большим выделением теплоты, указанные гидраты быстро переходят в C_3AH_6. Изучение системы C_3S+C_3A+ $+CSH_2$ показало, что основной причиной задержки гидратации C_3A являются не сульфатные ионы, способствующие образованию гидросульфоалюмината кальция, а возникающий на поверхности зерен C_3A аморфный $Al(OH)_3$.

Образовавшиеся гидраты C_4AH_{13}, $C_4ACs_5H_{12}$ и их твердые растворы создают «изолирующий слой» на поверхности зерен C_3A. Однако этот слой недостаточен для заметного замедления гидратации C_3A, так как молекулы воды и сульфатные ионы могут проходить через него. Этот поток достаточно медленный, чтобы обеспечить растворение нижнего слоя, контактирующего с поверхностью, а поэтому последовательное образование C_4AH_{13} истощает раствор, находящийся в контакте с зернами C_3A относительно ионов Ca^{2+}, тем самым способствуя осаждению $Al(OH)_3$. Последовательность стадий этого процесса выражается:

$$4\,[3CaO\cdot Al_2O_2] + 24H_2O \rightarrow 12Ca^{2+} + 8Al\,(OH)_4^- + 16OH^- \xrightarrow{+42H_2O}$$

$$\rightarrow 3\,[4CaO\cdot Al_2O_3\cdot 13H_2O] + 2Al\,(OH)_3$$

Разрушение изолирующего слоя вследствие превращения C_4AH_{13} и C_2AH_8 в C_3AH_6 будет вызывать при высоком содержании в растворе ионов Ca^{2+} и OH^- также и разрушение слоя $Al(OH)_3$, что будет обусловливать дальнейшую гидратацию C_3A. Ниже приведена последовательность этих реакций:

$$3CaO\cdot Al_2O_3\cdot 6H_2O + Ca\,(OH)_2 + 6H_2O \rightarrow 4CaO\cdot Al_2O_3\cdot 13H_2O$$

$$3CaO\cdot Al_2O_3 + 6H_2O \rightarrow 3CaO\cdot Al_2O_3\cdot 6H_2O$$

$$3\,[4CaO\cdot Al_2O_3\cdot 13H_2O] \rightarrow 3\,[3CaO\cdot Al_2O_3\cdot 6H_2O] + 3Ca\,(OH)_2 + 18H_2O$$

Гидратация алюмоферритной фазы. При температуре ниже 20°C гидратация алюмоферритной фазы сопровождается образованием гексагонального гидрата $4CaO(Al_2O_3,\ Fe_2O_3)\cdot 19H_2O$, обычно определяемого как $4CaO(Al_2O_3,\ Fe_2O_3)\cdot 13H_2O$. Однако выше 20°C этот кристаллогидрат превращается в кубический $3CaO(Al_2O_3,\ Fe_2O_3)\cdot$ $\cdot 6H_2O$, а выше 50°C образуется только кубический. Присутствующий в реакционной среде гидроксид кальция замедляет переход гексагональной формы кристаллогидрата в кубическую.

Реакции взаимодействия алюмоферритов кальция различного состава с водой могут быть выражены следующим образом:

$$6CaO\cdot 2Al_2O_3\cdot Fe_2O_3 + 30H_2O \rightarrow 4CaO\cdot Al_2O_3\cdot 19H_2O +$$
$$+ 2CaO\cdot Al_2O_3\cdot 8H_2O + 2Fe\,(OH)_3$$

$$4CaO\cdot Al_2O_3\cdot Fe_2O_3 + 22H_2O \rightarrow 4CaO\cdot Al_2O_3\cdot 19H_2O + 2Fe\,(OH)_3$$

$$2\,[6CaO\cdot Al_2O_3\cdot 2Fe_2O_3] + 60H_2O \rightarrow 3\,[4CaO\cdot {}^2/_3Al_2O_3\cdot {}^1/_3Fe_2O_3\cdot 19H_2O] + 2Fe\,(OH)_3$$

Гидратация цементов. При гидратации цементов происходит несколько одновременно и последовательно протекающих физических

и химических процессов, подробное изучение которых практически невозможно, если ограничиться исследованием лишь системы цемент — вода. Значительный успех в изучении этой системы был достигнут вследствие рассмотрения процессов, протекающих при взаимодействии отдельных минералов цементов с водой и водными растворами электролитов.

На процесс гидратации цементов влияют их состав и условия гидратации. Клинкерные минералы, составляющие различные виды цементов, обладают неустойчивой кристаллической структурой и малой энергией связи. Однако до настоящего времени недостаточно полно объяснен механизм гидратации цементов. Дискуссионным остается вопрос о преобладании того или иного механизма гидратации — через раствор (жидкофазного) или топохимического.

Реакции гидратации через растворение проходят в такой последовательности: на поверхности зерен образуются гидратированные ионы→ионы диффундируют с поверхности в раствор→ ионы вступают в реакцию друг с другом, образуя молекулы гидратных новообразований→молекулы образуют зародыши кристаллической гидратной фазы→кристаллические зародыши растут, образуя коллоидные частицы, выпадающие в осадок.

Топохимический механизм гидратации предусматривает участие только твердых веществ. При топохимических реакциях поверхность раздела фаз возникает в результате самой реакции и изменяется во времени, что обусловливает нестационарный характер реакции и наличие индукционного периода, за время которого претерпевают превращения наиболее реакционноспособные частицы на поверхности твердого реагента в области дефектов. В последующем образуются зародыши твердой фазы нового соединения и возникает поверхность раздела твердых фаз.

5.7. КРЕМНЕЗЕМ В ВЫСОКОДИСПЕРСНОМ СОСТОЯНИИ

В химии кремнезема принята следующая терминология: растворимый кремнезем (или монокремниевая кислота) $Si(OH)_4$; поликремниевая кислота (олигомеры), представляющая собой полимер с относительной молекулярной массой (по SiO_2) до 1000; коллоидный кремнезем, имеющий более высокую молекулярную массу, чем поликремниевая кислота, с диаметром частиц более 5 нм; золь кремнезема — термин, относимый как к поликремниевым кислотам, так и к коллоидному кремнезему. Растворимый кремнезем в отличие от коллоидного кремнезема способен проходить через мембрану диализатора.

В природе растворимый кремнезем получается в основном в результате разрушения минералов в атмосферных условиях, лишь незначительная часть образуется вследствие растворения песков морских побережий. Содержание кремнезема в речных водах находится в пределах от 0,0005 до 0,0035% SiO_2, а в морской воде — от 0,0002 до 0,0014% SiO_2. Добавка катиона алюминия снижает растворимость аморфного кремнезема от 0,0110 до 0,0010%.

Разновидности кремнезема. В зависимости от структуры и растворимости кремнезем подразделяется на следующие классы: безводный кристаллический кремнезем SiO_2 (см. ч. II, разд. 2.2); гидратированный кристаллический кремнезем $SiO_2 \cdot xH_2O$; безводный аморфный кремнезем, имеющий микропористое анизотропное строение (волокнистого или пластинчатого строения); безводный и содержащий воду кремнезем, имеющий изотропное строение (золи, гели, тонкодисперсные порошки); аморфное кварцевое стекло.

Природными гидратами кремнезема общего состава $SiO_2 \cdot nH_2O$, имеющими аморфное или скрытокристаллическое строение, являются опалы (гиалит, гидрофан, благородный опал), опаловые горные породы (нейзерит, кремнистый туф, трепел, кизельгур, диатомовая земля, инфузорная земля, опока).

Прямой кристаллизацией из водных растворов кремнезема не представляется возможным получить гидратированный кристаллический кремнезем. Однако кристаллогидраты кремнезема могут быть получены термической обработкой различных силикатных соединений. Например, многократным нагреванием водородной формы цеолита (морденита) в парах воды при 538°С и экстрагированием выделившегося в свободном состоянии алюминия кислотой.

Кроме того, кристаллогидрат кремнезема может быть получен обработкой кристаллического гидросиликата натрия $Na_2SiO_3 \cdot 4H_2O$, осушенного хлороводородом при 25°С. При этом по мере повышения температуры получаются гидраты с содержанием 2,0, 1,5, 1,0 моль H_2O на 1 моль SiO_2, а полное обезвоживание наступает при 90°С.

Аморфный кремнезем может быть в виде кварцевого стекла, кремнезема М, получаемого облучением быстрыми нейтронами аморфных или кристаллических разновидностей кремнезема, а также микроаморфного кремнезема (золи, гели, пористые стекла).

Растворение кремнезема. Монокремниевая или ортокремниевая кислота $Si(OH)_4$ является растворимой формой кремнезема. Атом кремния в этом соединении координирован с четырьмя атомами кислорода. Растворимость $Si(OH)_4$ в воде при 25°С для аморфного кремнезема составляет 0,007% (мас.) SiO_2, в то время как для высокопористого аморфного кремнезема, состоящего из тонкодисперсных частиц, растворимость несколько выше и составляет около 0,010...0,013% (мас.). Кристаллический кремнезем (кварц) при той же температуре имеет значительно меньшую растворимость в воде — 0,0006% (мас.).

Растворение и осаждение кремнезема в воде, катализируемое ионами OH^-, протекает по схеме

$$(SiO_2)_x + 2H_2O \underset{\text{дегидратация}}{\overset{\text{гидратация}}{\rightleftarrows}} (SiO_2)_{x-1} + Si(OH)_4$$

Для растворения кремнезема в воде, представляющего собой деполимеризацию посредством гидролиза, необходимо присутствие катализатора, способного хемосорбироваться на поверхности частиц кремнезема, повышая тем самым координационное число поверхностных атомов кремния до четырех и более и ослабляя их кислородные связи с другими атомами кремния, расположенными в последующем слое.

Ниже приведена схема предполагаемого механизма (по Р. Айлеру) растворения кремнезема в воде в присутствии OH^--ионов (пунктирная линия показывает поверхность раздела между кремнеземом и водой):

$$\ldots + OH^- \rightarrow \ldots + 3H_2O \rightarrow \ldots + Si(OH)_4$$

Адсорбированный на поверхности частицы кремнезема OH^--ион, повышая координационное число атома кремния более четырех, способствует ослаблению связи кислород — кремний с последующим образованием силикат-иона, переходящего в раствор. При pH намного ниже 11 силикат-ионы гидролизуются с образованием молекул растворимого кремнезема $Si(OH)_4$ и OH-ионов. Этот процесс идет непрерывно, обусловливая растворение SiO_2.

Механизм растворения SiO_2 в фтороводородной (плавиковой) кислоте близок к описанному, с той лишь разницей, что на первом этапе на поверхности кварца будут хемосорбироваться F^--ионы, близкие по размеру к OH^--ионам, с образованием групп SiF.

Изучая относительную скорость растворения различных форм кремнезема, при использовании порошков с суммарной поверхностью 10 м²/г в щелочном растворе при pH8,5 при нормальных условиях, В. Штобером установлены следующие значения (табл. 15).

Полимеризация кремнезема. В результате растворения кремнезема в воде при высокой температуре под давлением с последующим охлаждением образуются пересыщенные растворы мономера $Si(OH)_4$, которые, будучи термодинамически нестабильными вследствие дегидратации, подвергаются конденсационной полимеризации.

Процесс полимеризации сопровождается конденсацией силанольных групп по схеме

$$\equiv SiOH + HOSi \equiv \; = \; \equiv SiOSi \equiv + H_2O$$

Таблица 15. **Скорость растворения различных форм кремнезема**

Тип кремнезема	Скорость растворения, 10^{-6} г/(см³·сут)
Кварцевое стекло	39,0
Кварц	2,8
Кристобалит	6,0
Тридимит	4,5
Коэсит	0,7
Стишовит	11,0

Сначала образуется димер, а затем другие разновидности кремниевой кислоты с более высокой относительной молекулярной массой. Будучи очень слабой, в чистом виде монокремниевая кислота не выделяется. Ее существование возможно лишь в разбавленном водном растворе, так как по мере повышения концентрации происходит конденсационная полимеризация. Продукт полимеризации — поликремниевая кислота — сначала имеет вид прозрачной вязкой безводной жидкости, а затем по мере дальнейшей полимеризации превращается в прозрачный твердый гель, который, будучи высокогигроскопичным, растворим в полярных органических растворителях, но не в углеводородах.

Наиболее продолжительная устойчивость золей кремнезема до перехода в гелеобразное состояние наблюдается в интервале pH от 1,5 до 3, а минимальная устойчивость и быстрое образование геля — при pH от 5 до 6. При pH выше 7 гель не образуется, так как частицы кремнезема заряжаются, что приводит лишь к их укрупнению. При изучении механизма конденсации мономера Р. Айлером установлено, что скорость полимеризации мономера и образования геля кремнезема минимальна при значении pH$\sim$2, отвечающем изоэлектрической точке кремнезема. Катализатором полимеризации ниже pH$\sim$2 служит ион H^+, способный формировать активный катионный комплекс, в то время, как при pH выше 2 катализатором процесса, интенсифицирующим образование активной анионной формы кремнезема, является ион OH^-. Процесс самоконденсации мономера, катализируемый OH^-, идет по схеме

$$2Si(OH)_4 \xrightarrow{OH^-} (HO)_3SiOSi(OH)_3 + H_2O$$

Различие в механизме полимеризации мономера ниже и выше pH2 предположительно объясняется существованием промежуточных шестиковалентных состояний кремния. В том случае, когда атом кремния координирован шестью атомами кислорода, все связи кремний — кислород ослаблены до состояния, допускающего перегруппировку.

Поэтому при рассмотрении полимеризации необходимо учитывать промежуточную ионизацию до $\equiv SiO^-$ при pH выше 2 или до $\equiv Si^+$ при pH ниже 2.

Процесс конденсации заключается во взаимодействии иона $\equiv SiO^-$ с неионизированной силанольной группой:

$$\equiv SiO^- + HOSi \equiv \; \rightarrow \; \equiv SiOSi \equiv + OH^-$$

Ниже представлены предполагаемые стадии процесса полимеризации кремнезема до образования циклических разновидностей (по Р. Айлеру):

$$\begin{array}{c} \mathrm{H} \\ \mathrm{O} \\ \mathrm{HOSiO} \\ \mathrm{O} \\ \mathrm{H} \end{array} + \begin{array}{c} \mathrm{H} \\ \mathrm{O} \\ \mathrm{HOSiOH} \\ \mathrm{O} \\ \mathrm{H} \end{array} = \begin{array}{c} \mathrm{H\;\;H} \\ \mathrm{O\;\;O} \\ \mathrm{HOSiOSiOH} \\ \mathrm{O\;\;O} \\ \mathrm{H\;\;H} \end{array} + \mathrm{OH^-}$$

$$\begin{array}{c} \mathrm{H} \\ \mathrm{O} \\ \mathrm{HOSiOH} \\ \mathrm{O} \\ \mathrm{H} \end{array} + \begin{array}{c} \mathrm{H\;\;H} \\ \mathrm{O\;\;O} \\ \mathrm{OSiOSiOH} \\ \mathrm{O\;\;O} \\ \mathrm{H\;\;H} \end{array} = \begin{array}{c} \mathrm{H\;\;H\;\;H} \\ \mathrm{O\;\;O\;\;O} \\ \mathrm{HOSiOSiOSiOH} \\ \mathrm{O\;\;O\;\;O} \\ \mathrm{H\;\;H\;\;H} \end{array} + \mathrm{OH^-}$$

$$\begin{array}{c} \mathrm{H\;\;H\;\;H} \\ \mathrm{O\;\;O\;\;O} \\ \mathrm{HOSiOSiOSiO} \\ \mathrm{O\;\;O\;\;O} \\ \mathrm{H\;\;H\;\;H} \end{array} = \begin{array}{c} \mathrm{H\;\;H} \\ \mathrm{O\;\;O} \\ \mathrm{Si} \\ \mathrm{O\;\;O} \\ \mathrm{HOSiOSiOH} \\ \mathrm{O\;\;O} \\ \mathrm{H\;\;H} \end{array} + \mathrm{OH^-}$$

$$\begin{array}{c} \mathrm{H\;\;H} \\ \mathrm{O\;\;O} \\ \mathrm{HOSiOSiO} \\ \mathrm{O\;\;O} \\ \mathrm{H\;\;H} \end{array} + \begin{array}{c} \mathrm{H\;\;H} \\ \mathrm{O\;\;O} \\ \mathrm{HOSiOSiOH} \\ \mathrm{O\;\;O} \\ \mathrm{H\;\;H} \end{array} = \begin{array}{c} \mathrm{H\;\;H\;\;H\;\;H} \\ \mathrm{O\;\;O\;\;O\;\;O} \\ \mathrm{HOSiOSiOSiOSiOH} \\ \mathrm{O\;\;O\;\;O\;\;O} \\ \mathrm{H\;\;H\;\;H\;\;H} \end{array} + \mathrm{OH^-}$$

$$\begin{array}{c} \mathrm{H\qquad\;\;H} \\ \mathrm{O\qquad\;\;O} \\ \mathrm{HOSi\;\;O\;\;SiOH} \\ \mathrm{O\qquad\;\;O} \\ \mathrm{HOSiO^-HOSiOH} \\ \mathrm{O\qquad\;\;O} \\ \mathrm{H\qquad\;\;H} \end{array} + \mathrm{H^+} = \begin{array}{c} \mathrm{H\;\;H} \\ \mathrm{O\;\;O} \\ \mathrm{HOSiOSiOH} \\ \mathrm{O\;\;O} \\ \mathrm{HOSiOSiOH} \\ \mathrm{O\;\;O} \\ \mathrm{H\;\;H} \end{array} + \mathrm{H_2O}$$

Сначала образуется димер, переходящий в тример, а в то же время вследствие ионизации частицы димера могут связываться друг с другом, образуя линейный тетрамер. Затем тетрамер замыкается в полимерное кольцо с образованием циклического тетрамера. По мере того как начинают преобладать циклические структуры, мономер и димер реагируют с этими высокоионизированными циклическими формированиями, увеличивая их относительную молекулярную массу, способствуя образованию трехмерных структур, в которых атомы кислорода тетраэдрически окружают атомы кремния. Дальнейшая внутренняя конденсация объемных полимерных структур, сопровождаемая перестройкой до более уплотненного состояния, приводит к образованию первичных коллоидных частиц SiO_2, поверхность которых покрыта силанольными группами SiOH. Описанный механизм полимеризации интенсифицируется при повышенных температурах и значении pH выше 7. В результате полимеризации мономера в щелочном растворе при pH 8...10 коллоидные частицы кремнезема формируются быстро и растут до различных размеров.

В кислой среде мономер $Si(OH)_4$ будет конденсироваться на поверхности растущей сферы предпочтительно на тех местах, где поверхностный атом кремния несет одну группу OH^-. Низкое значение pH способствует минимальному образованию силоксановых

связей, вследствие чего частицы не вырастают больше 2...3 нм в диаметре.

5.8. КОЛЛОИДНЫЕ СВОЙСТВА СИСТЕМЫ ГЛИНА — ВОДА

Используемые в керамической и цементной промышленности глины следует рассматривать как полиминеральные горные породы, состоящие из глинистых минералов и примесей минералов (кварц, полевые шпаты, минералы, содержащие железо, щелочи и растворимые соли), оказывающих существенное влияние на общие свойства глин.

Глинистые минералы, будучи в коллоидно-дисперсном состоянии, обладают некоторыми характерными особенностями: определенным строением кристаллической решетки, способностью к ионному обмену, проявлением упругопластичных свойств и тиксотропии в пастах и суспензиях, сорбцией дисперсной фазы. Глинистые минералы обладают сетчаткой или слоистой структурой. В соответствии с их структурой глинистые минералы классифицируются на каолинитовые, монтмориллонитовые и иллитовые (гидрослюды) группы. Кристаллическая решетка глинистых минералов состоит из тетраэдров $[SiO_4]$ и октаэдров $[AlO_6]$.

В каолинитовую группу входят минералы каолинит, диккит, галлуазит, в монтмориллонитовую — монтмориллонит, нонтронит, гекторит; в группу гидрослюд — гидрослюда, иллит, аллевардит.

Природные глины, имея различный зерновой состав, характеризуются значительным содержанием высокодисперсной фракции (менее 0,1 мкм). Так, каолины содержат до 2% фракции менее 0,1 мкм, пластичные глины — 4...13%, бентонитовые глины 10...60%. По мере повышения дисперсности увеличиваются адсорбция катионов, вязкость суспензии, предел текучести, пластичность.

Для глинистых суспензий, так же как и для коллоидных систем, решающую роль оказывает адсорбция ионов электролитов, сопровождаемая образованием двойного электрического слоя и гидратной защитной оболочки.

Характерные свойства глинистых суспензий определяются химико-минералогическим составом глинистого вещества, а также видом и содержанием примесей, степенью дисперсности и отношением дисперсной фазы к дисперсионной среде.

Взаимодействие воды с поверхностью глинистых минералов, определяя основные физико-химические и керамические свойства глин, изучалось рядом исследователей. Наиболе полно этот вопрос освещен Ф. Д. Овчаренко, показавшим, что в процессе взаимодействия между водой и поверхностью глинистых минералов водородная связь играет основную роль. Имеющиеся на поверхности глинистых частиц многочисленные кислородные атомы, которые являются структурными элементами их кристаллической решетки, обусловливают ориентацию гидроксильных групп молекул воды по отношению к поверхности и возникновение при этом водородной связи. Вслед-

ствие высокой удельной поверхности глины обладают значительным запасом свободной энергии, что проявляется в действии в поверхностных слоях глинистых частиц молекулярных сил. На поверхности глинистых частиц возникают граничные фазы из ориентированных молекул воды, по структуре и вязкости отличающиеся от свободной воды. Около коллоидной частицы сначала располагается прочно связанный слой адсорбционной воды, за которым следует диффузный слой слабо (рыхло) связанной воды. Общее содержание прочно- и слабосвязанной воды определяется величиной заряда, дисперсностью, минералогическим составом, емкостью поглощения, состоянием поверхности частиц, видом и концентрацией адсорбированных ионов и ионов в растворе. В свою очередь, адсорбционные и гидратационные свойства ионов зависят от их заряда, ионного радиуса и степени поляризуемости.

Тонкие слои жидкости, находящиеся на поверхности глинистых частиц, вызывают расклинивающее давление, а по мере увеличения толщины пленки до нескольких десятых микрометра расклинивающее действие обусловливается электростатическим взаимодействием наружных диффузных слоев двойного электрического слоя. Кроме этого, расклинивающее действие частично обусловлено силами молекулярного притяжения. Толщина гидратных оболочек, окружающих глинистые частицы, колеблется от 0,77 мкм до 5 нм.

Возникновение вокруг глинистых частиц ориентированных молекул определяется зарядом двойного электрического слоя, который возникает вследствие избирательной адсорбции ионов. Знак и значение электрокинетического потенциала являются суммированным результатом наличия положительных и отрицательных зарядов на частицах.

Ионы, закрепленные на поверхности глинистых частиц размером меньше 1 мкм, определяют знак электростатических зарядов. При этом первично адсорбируются те ионы, которые, взаимодействуя с ионами и атомами кристаллической поверхности этих глинистых частиц, могут давать практически нерастворимые соединения. Так, например, ионы алюминия, входящие в состав глинистых кристаллитов с размером частиц меньше 1 мкм, фиксируют на своих поверхностях ионы гидроксила, сложные гидратированные ионы кремниевой кислоты, красители, гумусовые вещества. Образовавшийся при этом комплекс имеет отрицательный электростатический заряд.

В нейтральных и слабощелочных средах у глинистых частиц преобладает отрицательный заряд. Вид и число адсорбированных ионов оказывает существенное влияние на свойства системы глина — вода.

Адсорбционная способность глин выражается количеством поглощенных катионов на 100 г сухой глины, называемым *емкостью поглощения глины* или *емкостью основного обмена*. Часть глинистого вещества, способного адсорбировать ионы, называется *поглощающим комплексом*. Адсорбированные (поглощенные) глиной ионы могут вступать в обмен с ионами, находящимися в дисперсионной среде.

Способность глинистых частиц к обмену адсорбированных катионов уменьшается с повышением заряда катионов в последовательности

$$Li^+ > Na^+ > NH_4^+ > K^+ > Mg^{2+} > Ca^{2+} > Sr^{2+} > Ba^{2+} > Al^{3+} > H^+$$

Этот ряд показывает, что ион лития, будучи адсорбированным глинистой частицей, обменивается легче, чем другие ионы этого ряда, а труднее всего вытеснить ион водорода, который, по-видимому, с поверхностью частицы будет связан хемосорбционно. Вытеснение ионов друг с другом происходит в указанном ряду только при их равном содержании. При достаточно высоком содержании любой из ионов может вытеснить другой ранее адсорбированный ион этого ряда.

По мере повышения дисперсности глинистых частиц емкость поглощения уменьшается, так как диспергирование приводит к аморфизации кристаллической структуры глинистых минералов, определяющей емкость поглощения. Так, например, в результате мокрого размола каолина до коллоидного состояния емкость поглощения резко уменьшается по сравнению с каолином, размолотым в сухом состоянии.

Находящиеся в дисперсионной водной среде сольватированные катионы, адсорбируясь на поверхность глинистой частицы, вносят свою долю сольватной воды в общую сольватную оболочку, охватывающую эту частицу.

Удаление катионов с поверхности глинистых частиц промыванием их растворами солей или слабых кислот вызывает эквимолекулярное замещение катионов комплекса на катионы раствора. Эти реакции подчиняются закону действующих масс в условиях постоянства ионной силы растворов и их pH и протекают относительно быстро.

Адсорбированные на поверхности глинистых частиц катионы и анионы могут быть замещены ионами H^+ с помощью электродиализа, давая возможность таким образом получить H-глину, которая отличается по своим свойствам.

Введение в глинистую суспензию небольших количеств электролита способствует резкому разжижению глины, переводя ее из пластичнопрочной в текучую.

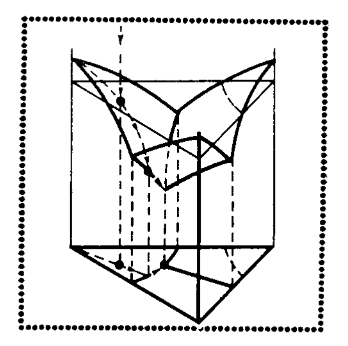
Глинистые частицы способны адсорбировать как катионы, так и анионы, которые удерживаются на поверхности частиц с разной силой, составляя ряд

$$OH^- > CO_3^{2-} > P_2O_7^{2-} > PO_4^{3-} > I^- > Br^- > Cl^- > NO_3^- > F^- > SO_4^{2-}$$

Катионная адсорбция сильнее по сравнению с адсорбцией анионов, которые адсорбируются только на ребрах кристаллов. Адсорбция анионов левой части ряда (OH^-) повышает отрицательный заряд глинистой частицы.

Контрольные вопросы

1. Исходя из строения коллоидной частицы SiO_2, объясните причины образования двойного электрического слоя на ее поверхности и возникновения при движении твердой и жидкой фаз относительно друг друга электрокинетического потенциала.
2. От чего зависит величина электрокинетического потенциала, какими способами можно изменять его значение в дисперсных системах и какова его роль при гидратационном твердении минеральных вяжущих материалов?.
3. Какие причины обусловливают агрегативную неустойчивость коллоидных систем и каким образом проявляется их стремление перейти в более устойчивое состояние?
4. Опишите механизм процессов коагуляции и пептизации и способы влияния на эти процессы.
5. Какими характерными свойствами обладают высокодисперсные силикаты в виде гелей.
6. Опишите механизм растворения и полимеризации кремнезема в высокодисперсном состоянии.
7. В чем сущность механизма воздействия суперпластификаторов на процесс гидратации вяжущих материалов?
8. Каким образом взаимодействие воды с поверхностью глинистых минералов определяет характерные свойства материалов в системе глина — вода?



2 ОСНОВЫ УЧЕНИЯ О ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЯХ И ДИАГРАММАХ СОСТОЯНИЯ ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМ

Учение о фазовых равновесиях—один из разделов классической термодинамики, в котором изучаются условия равновесного сосуществования веществ в различных агрегатных состояниях. Термодинамические данные о свойствах равновесных фаз могут быть представлены с помощью математических уравнений или таблиц, однако наиболее наглядным и общепринятым способом их описания является графический способ с помощью диаграмм состояния.

Данные о термодинамических свойствах равновесных фаз и их геометрическая интерпретация в виде диаграмм состояния представляют собой научный фундамент, основываясь на котором можно осуществлять разработку технологий многих важных продуктов, в частности силикатов. Эти данные позволяют установить теоретически достижимые оптимальные параметры технологических процессов, оценить их движущую силу, обусловливающую скорость протекания того или иного процесса, определить состав и, следовательно, ожидаемые свойства материалов, оценить стабильность синтетических продуктов в различных условиях эксплуатации и т. д.

Чтобы использовать диаграммы состояния для решения практических задач, необходимо знание правил работы с ними. Поэтому в материале, излагаемом в части 2, помимо основных закономерностей учения о фазовых равновесиях приводится подробное описание приемов и правил работы с диаграммами состояния различных типов, позволяющими определять направление и характер процессов, происходящих в гетерогенных системах при изменении температуры, состав и количественное содержание в продуктах отдельных фаз.

ГЛАВА 1

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ УЧЕНИЯ О ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЯХ

1.1. СИСТЕМА. ПАРАМЕТРЫ СИСТЕМЫ

Системой называется выделяемое из окружающей среды материальное тело или совокупность тел, ограниченных реальной физической или воображаемой математической поверхностью, которые могут взаимодействовать между собой или другими телами энергетически или путем обмена веществом.

Термодинамика описывает только макроскопические системы, т. е. системы, состоящие из большого числа частиц, поведение которых может быть описано законами статистики. Процессы, происходящие в таких системах, проявляются в виде тепло- или массообмена между отдельными составляющими их объектами. В зависимости от характера взаимодействия с окружающей средой различают системы изолированные, закрытые и открытые. Изолированными являются системы, совершенно не взаимодействующие с окружающей средой, т. е. не обменивающиеся с ней ни веществом, ни энергией и, следовательно, имеющие постоянный объем. К закрытым относятся системы, не обменивающиеся с окружающей средой веществом, но взаимодействующие с ней путем передачи энергии (в виде теплоты или работы). И, наконец, открытые системы — это системы, обменивающиеся с окружающей средой веществом (они могут, естественно, обмениваться и энергией). Различают также системы гомогенные, не имеющие внутри себя поверхностей раздела между отдельными частями, различающимися по свойствам, и гетерогенные, содержащие указанные поверхности. Системы, состоящие только из твердых и (или) жидких веществ, называются конденсированными.

Любую систему можно охарактеризовать ее макроскопическими свойствами, совокупность которых будет определять состояние системы. Значения этих свойств, характеризующих состояние системы, называются ее параметрами состояния. В качестве параметров системы в общем случае могут выступать любые свойства системы — температура, давление, концентрация, удельный или молярный объем, в некоторых случаях — электрический потенциал, магнитное поле, поверхностное натяжение и пр.

Различают внешние параметры (например, температура, давление), которые определяются воздействием на систему внешних по отношению к ней факторов, и внутренние параметры (например, концентрация, удельный объем или другие удельные величины), зависящие от взаимодействия частей, составляющих саму систему. Кроме того, параметры разделяют на экстенсивные и интенсивные. К экстенсивным параметрам и определяемым ими свойствам (например, объем, масса, внутренняя энергия, энергия Гиббса) относятся параметры, значения которых пропорциональны массе системы и аддитивны, т. е. равны сумме значений таких же параметров отдельных частей системы. Интенсивные параметры (например, температура, давление, концентрация, различные удельные и молярные свойства) не зависят от массы системы, а определяются только ее состоянием и характеризуют собой специфические свойства системы в данном состоянии. Величины интенсивных параметров не являются аддитивными.

Параметры системы взаимосвязаны, поэтому для однозначной характеристики системы достаточно выбрать лишь некоторое минимальное число параметров, называемых независимыми, которые полностью определяют состояние системы и значения всех остальных (зависимых) параметров. Выбор тех или иных параметров зависит от конкретных условий. Чаще всего в качестве независимых выбирают такие параметры, которые поддаются непосредственному измерению,— температуру, давление или упругость пара, концентрацию, молярный или удельный объем.

Аналитически состояние системы выражается в виде уравнений, связывающих между собой независимые параметры находящейся в равновесии системы, которые однозначно определяют ее состояние. Такие уравнения называются уравнениями состояния.

Для большинства реальных систем явный вид уравнения состояния неизвестен. В связи с этим для термодинамического описания систем пользуются так называемыми функциями состояния, которые могут быть однозначно определены через параметры состояния. Исключительно важную роль в учении о фазовых равновесиях и геометрической интерпретации фазовых равновесий имеет одна из характеристических функций состояния — G, называемая изобарно-изотермическим потенциалом или энергией Гиббса (характеристическими называются функции состояния, с помощью которых или их производных по соответствующим данной функции параметрам могут быть выражены в явном виде все термодинамические свойства системы). Энергия Гиббса для закрытых систем является функцией независимых параметров— температуры T и давления p и определяется выражением

$$G = H - TS = U - TS + pV,$$

где H — энтальпия; U — внутренняя энергия; S — энтропия.

Полный дифференциал энергии Гиббса по независимым переменным T и p равен:

$$\mathrm{d}G = -S\,\mathrm{d}T + V\,\mathrm{d}p.$$

Энергия Гиббса — одна из функций состояния, которая, с одной стороны, позволяет установить возможность самопроизвольного (т. е. без затрат энергии извне) протекания процесса в системах, находящихся при постоянной температуре и давлении, и, с другой, является мерой устойчивости системы в этих условиях, т. е. позволяет определить условия равновесия.

1.2. ФАЗА

Фазой называется часть или совокупность гомогенных частей системы, отделенных от других частей системы поверхностью раздела и характеризующихся в отсутствие внешнего поля сил одинаковыми во всех своих точках составом и свойствами.

Основным признаком фаз является их индивидуальность, связанная с различием в их химической природе и структуре. Эта индивидуальность проявляется в том, что каждая фаза обладает своими термодинамическими свойствами и своей, присущей только ей зависимостью этих свойств от параметров состояния. Эта зависимость описывается уравнением состояния фазы. Поэтому с термодинамической точки зрения под фазой следует понимать совокупность частей системы, термодинамические свойства которых одинаково зависят от параметров состояния или, другими словами, описываются одним и тем же уравнением состояния. В качестве уравнений состояния фазы используют уравнения термодинамики, описывающие связь между характеристическими функциями и их переменными.

Следует отметить следующие особенности фазы как части гетерогенной термодинамической системы.

1. Фаза в термодинамическом смысле этого слова представляет собой часть системы, находящейся в равновесии, и, следовательно, сама должна находиться в равновесном состоянии. Поэтому применение термина «фаза» к веществу, находящемуся в метастабильном состоянии, является неправильным. Таким образом, обычно используемый в химии и технологии силикатов термин «стеклофаза» следует понимать условно, поскольку стекло — метастабильная форма существования вещества, и трактовать в данном случае фазу только как носитель свойств твердого вещества, каковым она и служит для вещества с координационной (немолекулярной) решеткой.

2. Каждая фаза обладает определенными индивидуальными свойствами и, следовательно, между фазами должна существовать межфазная граница — поверхность раздела, переход через которую от одной фазы к другой сопровождается резким скачкообразным изменением свойств. Каждую отдельную фазу условно можно рассмат-

ривать как самостоятельную систему, по отношению к которой все остальные фазы играют роль внешней среды.

3. Понятие фазы применимо только к макроскопическим объектам, для которых свойства вещества в его объеме являются определяющим по сравнению с поверхностными свойствами. Если часть системы находится в настолько высокой степени дисперсности, что поверхностными свойствами нельзя пренебречь, то классическое понятие фазы становится к такой части системы неприменимым. При наличии сильно развитой поверхности, как правило, имеют место физическое (адсорбция) и химическое (хемосорбция) взаимодействия различных частей системы по поверхности. Они приводят к образованию между ними промежуточных слоев, и в этом случае переход от одной части системы к другой не будет сопровождаться резким изменением свойств, т. е. между этими частями нельзя провести достаточно резкую границу. В связи с этим, например, в коллоидных растворах с очень высокой степенью дисперсности твердого вещества последнее не может выступать в качестве самостоятельной фазы.

1.3. НЕЗАВИСИМЫЕ КОМПОНЕНТЫ

Любая система состоит из отдельных составных частей, под которыми понимаются все входящие в ее фазы вещества (соединения), которые могут быть выделены из системы и существовать вне ее. Однако для описания состава и для образования всех фаз данной системы не обязательно использовать все входящие в нее вещества, так как в равновесных условиях концентрации этих веществ связаны друг с другом определенными количественными соотношениями. Другими словами, содержание одних составных частей системы будет при данных условиях однозначно определяться содержанием других и может быть выражено через них. Поэтому из всех веществ, составляющих систему, всегда можно выбрать какое-то минимальное число соединений, с помощью которых можно образовать любую фазу системы.

Простые или сложные вещества, наименьшее число которых необходимо и достаточно для образования всех возможных фаз данной системы, находящейся в равновесии, называются независимыми компонентами системы.

Независимые компоненты представляют собой такие соединения данной системы, которые не превращаются друг в друга и общее содержание (концентрация) их в системе при данных параметрах не зависит от концентрации других составных частей системы. Концентрации могут изменяться только за счет введения этих соединений в систему или удаления из нее.

В общем случае число независимых компонентов K системы определяется по формуле

$$K = K_0 - n,$$

где K_0 — общее число соединений, существующих в системе; n — число независимых уравнений, с помощью которых можно связать концентрации веществ, составляющих фазы системы *.

В зависимости от числа независимых компонентов системы делятся на одно-, двух-, трех-, четырехкомпонентные и т. д. Правильный выбор числа независимых компонентов является весьма важным, так как только при этом условии применение к исследуемой системе законов фазовых равновесий может дать правильные результаты. Число независимых компонентов определяется не только характером самой системы, но и условиями, в которых она находится, и процессами, которые в этих условиях могут в ней происходить. Поэтому одна и та же система в различных условиях ее существования может иметь различное число независимых компонентов, т. е. в одних условиях выступать, например, как трех-, а в других как двухкомпонентная и т. д.

В чисто физических системах, т. е. в системах, в которых не происходит никаких обусловленных химическими реакциями превращений одних составных частей системы в другие, все соединения, образующие систему, являются независимыми компонентами, поскольку их концентрации не зависят друг от друга и могут изменяться независимо. Следовательно, в таких системах $n=0$ и $K=K_0$, т. е. число независимых компонентов равно общему числу индивидуальных химических соединений, существующих в системе.

В химических системах, т. е. в системах, в которых между составными частями протекают обратимые химические реакции, концентрации лишь части соединений, входящих в систему, могут изменяться независимо. В этом случае концентрации участвующих в реакциях соединений количественно связаны друг с другом термодинамическими уравнениями химического равновесия, число которых равно числу независимо протекающих обратимых реакций. Поэтому в таких системах число независимых компонентов будет меньше общего числа соединений, существующих в системе, и будет равняться разности между общим числом соединений и числом независимо протекающих реакций. Соотношения между концентрациями реагирующих веществ могут также выражаться уравнениями, определяемыми заданными начальными условиями существования системы, например равенством парциальных давлений газов в газовых смесях.

Рассмотрим систему, состоящую из четырех индивидуальных химических соединений: MgO, SiO_2, $MgO \cdot SiO_2$ и $2MgO \cdot SiO_2$. В этой системе возможны две независимые химические реакции:

$$MgO + SiO_2 \rightleftarrows MgO \cdot SiO_2$$

$$2MgO + SiO_2 \rightleftarrows 2MgO \cdot SiO_2$$

* Для гомогенных газовых смесей при небольшом давлении, когда газы подчиняются законам идеальных газов, вместо концентраций можно использовать пропорциональные им величины парциальных давлений.

Таким образом, для данной системы $K_0=4$, $n=2$ и число независимых компонентов $K=4-2=2$, т. е. система двухкомпонентная. В рассматриваемой системе возможна еще одна реакция:

$$MgO \cdot SiO_2 + MgO \rightleftarrows 2MgO \cdot SiO_2$$

Однако она будет зависимой, так как концентрация $MgO \cdot SiO_2$ определяется первой реакцией. В качестве компонентов в этой системе будут выступать оксиды MgO и SiO_2, общее содержание которых в закрытой системе не зависит от содержания других составных частей системы.

1.4. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Как известно, классическая термодинамика рассматривает только системы, находящиеся в равновесном состоянии.

Равновесным называется такое состояние системы, которое характеризуется при постоянных внешних условиях неизменностью во времени термодинамических параметров и отсутствием в системе потоков вещества и теплоты.

Для устойчивого (стабильного) равновесия всякое бесконечно малое воздействие на систему вызывает только бесконечно малое изменение ее состояния, но не может вызвать конечного изменения состояния. Общее условие устойчивого равновесного состояния системы при постоянных температуре, давлении и составе заключается в том, что система в этом состоянии обладает минимальной (по сравнению с другими возможными состояниями) энергией Гиббса G. Следовательно, при всех процессах, не нарушающих постоянства температуры, давления и состава системы, величина G остается постоянной или возрастает. Таким образом, для равновесных систем $dG=0$ и $d^2G>0$.

Устойчивое равновесие означает равновесие термическое, механическое и химическое. При термическом и механическом равновесиях соответственно температуры и давления во всех точках системы одинаковы. При химическом равновесии отсутствует движущая сила для переноса вещества внутри фаз и от одной фазы системы к другим фазам. Это означает, что химический потенциал μ_i (см. ч. 2, разд. 1.6) каждого компонента системы, находящейся в равновесии, одинаков во всех ее фазах, а также в пределах каждой отдельной фазы. Важным, особенно при работе с диаграммами состояния, признаком равновесного состояния является неизменность в системе с течением времени числа и природы существующих фаз.

Термодинамическое равновесие следует рассматривать как равновесие динамическое, т. е. такое состояние системы, которое при неизменных параметрах сохраняется вследствие протекания в системе обратимых фазовых и (или) химических превращений, идущих с одинаковой скоростью в двух противоположных направлениях. Изменение параметров равновесной системы может вызывать протекание в системе различных фазовых и (или) химических процессов. Эти процессы следует рассматривать как непрерывную последовательность отдельных равновесных состояний, при которых система переходит из одного равновесного состояния в другое, соответствующие другим параметрам.

В реальных, особенно силикатных, системах часто приходится встречаться с так называемым *метастабильным равновесием*. Это такое равновесие, при котором некоторые бесконечно малые воздействия не вызывают, а другие могут вызывать конечные изменения состояния системы, в результате которых система переходит в стабильное устойчивое состояние. В подобном метастабильном состоянии система имеет бóльшее значение энергии Гиббса по сравнению с устойчивым стабильным состоянием, но может при соответствующих условиях, определяемых, например, чисто кинетическими факторами, сохраняться сколь угодно долго. Стабильное состояние для данной системы при данных параметрах всегда одно, а метастабильных может быть несколько. Примерами метастабильных равновесий являются пересыщенный раствор, переохлажденная жидкость, в частности стекло, и т. д.

1.5. СТЕПЕНИ СВОБОДЫ

Термодинамическими степенями свободы f называются независимые параметры системы находящейся в равновесии, изменение которых в определенных пределах не вызывает нарушения фазового равновесия, т. е. не приводит к изменению природы и числа существующих фаз.

Таким образом, степени свободы — это такие независимые переменные параметры, которые в известных пределах можно произвольно менять, не вызывая исчезновения одних и образование других фаз в системе. Поскольку к степеням свободы относятся независимые переменные параметры системы, число степеней свободы будет определяться разностью между общим числом параметров системы и максимально возможным числом соотношений, связывающих эти параметры и выражаемых независимыми уравнениями.

Число степеней свободы равновесной системы характеризует ее *вариантность*, в зависимости от которой система может находиться в инвариантном ($f=0$), моновариантном ($f=1$), дивариантном ($f=2$) и т. д. состояниях. В инвариантном состоянии система не имеет степеней свободы, все ее параметры (например, температура, давление, концентрация) фиксированы и ни один из них не может изменяться без нарушения равновесия, т. е. без исчезновения старых и появления новых фаз. Моновариантное состояния системы означает, что в некоторых пределах можно произвольно изменять один параметр (все другие параметры в соответствии с этим будут принимать строго определенные значения) без изменения числа и природы фаз, при дивариантном состоянии системы можно изменять два параметра и т. д.

1.6. ХИМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ

Значительную роль в термодинамике играют парциальные молярные величины компонентов системы. Они представляют собой частные производные от любой экстенсивной величины по количеству вещества (молей) данного компонента при постоянных внешних параметрах и количестве вещества (молей) всех других компонентов. В учении о фазовых равновесиях большое значение имеет парциальная величина, называемая молярным химическим потенциалом.

Молярный химический потенциал μ_i формально представляет собой частную производную какой-либо характеристической функции (U, H, F, G) по количеству вещества (молей) n_i одного из компонентов i в данной фазе при постоянных соответствующих внешних параметрах состояния и количестве вещества (молей) остальных компонентов.

Наибольшее распространение получило выражение химического потенциала через энергию Гиббса G:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, p, n_1, n_2, \ldots, n_{i-1}, n_{i+1}, \ldots, n_K},$$

где индексы означают, что производная берется при постоянных температуре, давлении и количеству вещества (молей) всех других компонентов в данной фазе, кроме i-го компонента.

Молярный химический потенциал, являясь парциальной молярной энергией Гиббса, характеризует состояние какого-либо компонента i в фазе данного состава и зависит как от концентрации данного компонента, так и от вида и концентрации всех других компонентов данной фазы. По физическому смыслу μ_i выражает отнесенное к 1 моль компонента приращение энергии Гиббса данной фазы, находящейся при постоянных температуре и давлении, при введении дополнительного количества i-го компонента к такому большому ее количеству, что состав этой фазы не изменяется. Для фазы, состоящей только из одного компонента i, химический потенциал последнего в этой фазе равен его молярной энергии Гиббса ($\mu_i = G/n_i$).

Химический потенциал является интенсивной величиной и также, например, как электрический потенциал, представляет собой движущую силу. Он определяет количественное распределение (концентрации) компонентов по всем фазам равновесной системы и характеризует способность компонента к выходу из данной фазы путем растворения, кристаллизации, химического взаимодействия и т. д. Причем переход компонента самопроизвольно может происходить только из той фазы, где его химический потенциал больше, в фазу, где он меньше. Как известно, при постоянных температуре и давлении самопроизвольно могут протекать только процессы, сопровождающиеся уменьшением энергии Гиббса ($dG<0$),

а поскольку $(dG)_{T,p} = \Sigma\mu_i dn_i$, критерием возможности таких процессов является неравенство

$$\sum \mu_i \, dn_i < 0.$$

Когда химический потенциал компонентов системы во всех фазах окажется одинаковым, система приходит в состояние равновесия, условием которого является равенство

$$\sum \mu_i \, dn_i = 0,$$

т. е. алгебраическая сумма произведений химического потенциала компонентов на изменение количества вещества (молей) их в фазах системы равна нулю. Отсюда следует, что в системе, находящейся в равновесии, химический потенциал каждого данного компонента должен быть одинаковым во всех ее фазах.

1.7. ПРАВИЛО ФАЗ ГИББСА

Основным законом учения о фазовых равновесиях в гетерогенных системах является правило фаз Гиббса, определяющее условия равновесия в таких системах. Это правило устанавливает соотношение между числом степеней свободы, числом независимых компонентов и числом фаз для систем, находящихся в термодинамическом равновесии.

Для вывода правила фаз рассмотрим находящуюся в равновесии систему, состоящую из K независимых компонентов и P фаз, состояние которой определяется внутренним параметром — концентрацией компонентов в отдельных фазах и m внешними параметрами (например, температурой, давлением и т. д.), изменение которых в тех условиях, в которых рассматривается система, вызывает изменение ее состояния. Определим возможное число степеней свободы f в такой системе.

Число параметров, характеризующих состав всех P фаз, т. е. содержание в них каждого из K компонентов, составляет KP. Внешние параметры, например температура, давление и т. д., для равновесной системы во всех ее фазах одинаковы и, если их число равно m, то общее число параметров рассматриваемой системы будет составлять $KP+m$. Определим число независимых уравнений, связывающих эти параметры. Во-первых, поскольку для каждой отдельной фазы сумма содержания компонентов, выражаемая в молярных долях, равна единице, т. е. $\Sigma n_i = 1$ ($i = 1, 2, 3, \ldots, K$), содержание одного из компонентов в данной фазе является зависимым и определяется из уравнения

$$n_j = 1 - \sum n_i \, (i = 1, 2, \ldots, j-1, \; j+1, \ldots, K).$$

Для всех P фаз системы число таких уравнений составит P. Во-вторых, в равновесной системе химический потенциал μ_i каждого компонента во всех фазах одинаков, поэтому, если все компонен-

ты присутствуют во всех фазах, можно написать следующую систему уравнений:

$$\mu_1' = \mu_1'', \ \mu_1' = \mu_1''', \ldots, \mu_1' = \mu_K^P,$$
$$\mu_1' = \mu_2'', \ \mu_2' = \mu_2''', \ldots, \mu_2' = \mu_K^P,$$
$$\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots$$
$$\mu_K' = \mu_K'', \ \mu_K' = \mu_K''', \ldots, \mu_K' = \mu_K^P,$$

где индексы внизу обозначают номер компонента, вверху — номер фазы.

Каждая строка в этой системе уравнений состоит из $P-1$ равенств, а число строк равно числу компонентов K, т. е. общее число уравнений, соответствующих числу $P-1$ пар равновесных фаз, для K компонентов будет составлять $K(P-1)$ и будет характеризовать число зависимых параметров (концентраций). Таким образом, общее число уравнений, связывающих параметры рассматриваемой системы, будет равно $P+K(P-1)$, а число степеней свободы f составит:

$$f = KP + m - [P + K(P-1)] = K + m - P.$$

Это выражение не изменится и в том случае, если в системе возможны не только фазовые переходы, но и химические реакции, а также, если данный компонент присутствует не во всех фазах.

Уравнение

$$f = K + m - P$$

является общим математическим выражением правила фаз:

число степеней свободы равновесной системы равно числу независимых компонентов плюс число внешних параметров, влияющих на состояние системы, минус число фаз в системе.

Более конкретный вид уравнения правила фаз зависит от числа m, т. е. числа внешних переменных параметров, определяющих состояние системы. Если в качестве таких параметров выступают температура и давление, то $m=2$ и уравнение правила фаз принимает вид

$$f = K + 2 - P.$$

Очень часто для конденсированных систем давление может приниматься постоянным и не влияющим на состояние системы. Это справедливо, например, для систем силикатных и других тугоплавких соединений, обладающих весьма незначительной упругостью пара, и вообще для систем, исследование которых проводится в открытых сосудах при атмосферном давлении. При этом в качестве внешнего параметра будет выступать только температура и число m уменьшится на единицу, т. е. уравнение правила фаз приобретает вид

$$f = K + 1 - P.$$

Если же кроме температуры и давления состояние системы определяется и другими внешними параметрами (например, электрическим потенциалом, магнитным полем и т. д.), имеющими для всех фаз одинаковое значение, то величина m может быть больше двух, равняясь общему числу таких параметров.

Правила фаз Гиббса является фундаментальной основой построения диаграмм состояния и применяется при их построении и работе с ними. При исследовании сложных гетерогенных систем, находящихся в различных условиях, правило фаз позволяет априорно установить, находится ли система в равновесии, а если нет, то какова степень отклонения от равновесного состояния и какие изменения следует ожидать в системе при приближении ее к равновесному состоянию. Например, при данной температуре в трехкомпонентной конденсированной системе ($p=\text{const}$) в равновесных условиях максимальное число фаз при $f=0$ (число степеней свободы не может быть отрицательной величиной) составляет четыре:

$$P = K + 1 - f = 3 + 1 - 0 = 4.$$

Если в этих условиях в системе присутствует большее число фаз, то это значит, что система не находится в равновесном состоянии и при приближении к нему с течением времени часть фаз, являющихся неравновесными, будет исчезать.

Правило фаз Гиббса — один из самых всеобщих законов природы, описывающих состояние макроскопических систем, находящихся в равновесии. Оно всегда подтверждается опытом и никаких отклонений от этого правила не наблюдается, если только выполняется требование равновесности системы и если к отдельным частям системы применимо понятие фазы.

1.8. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ДИАГРАММАХ СОСТОЯНИЯ ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМ

При исследовании равновесных систем конечной целью физико-химического анализа является установление зависимости между параметрами системы, характеризующими ее состояние, и, в частности, определение составов равновесных фаз при тех или иных параметрах состояния. Данная зависимость наряду с аналитической формой описания в виде уравнений состояния может быть выражена графически в виде соответствующих термодинамических диаграмм. Такое графическое описание состояний равновесных систем отличается прежде всего компактностью и большой наглядностью, что и обусловливает широкое использование подобных диаграмм на практике.

Термодинамическая диаграмма представляет собой диаграмму, на которой по осям координат откладывают значения термодинамических параметров или функций состояния. Такие диаграммы

устанавливают строгую взаимосвязь между параметрами, характеризующими состояние равновесной системы, и позволяют описать изменение свойств системы при изменении ее параметров. В качестве свойства могут выступать любые свойства равновесной системы. Если в качестве свойства выбирается температура фазовых превращений, то получаемый геометрический образ называется *диаграммой состояния* или *фазовой диаграммой*. Диаграмма состояния представляет собой графическое изображение всех возможных в данной системе равновесных состояний, соответствующих данному соотношению ее параметров. Поскольку состояние системы полностью определяется ее независимыми параметрами (степенями свободы), число координатных осей диаграммы состояния должно быть равным наибольшему числу степеней свободы, возможному в системе.

Для многокомпонентных равновесных систем особое значение имеют диаграммы состав — свойства, строящиеся в координатах концентрация компонентов — температура фазовых превращений. Для однокомпонентных систем вместо параметра концентрация, который для таких систем теряет смысл, обычно используют давление (упругость пара) или свободную энергию.

Особенность диаграмм состояния заключается в том, что любая точка на диаграмме имеет строгий физико-химический смысл, так как характеризует определенное состояние вещества и численные значения параметров этого состояния. Другими словами, каждое состояние системы изображается на диаграммах некоторой точкой, которая называется *фигуративной точкой*. Этим диаграммы состояния отличаются от других диаграмм, изображающих с помощью, например, кривых зависимость между какими-либо величинами, в которых физический смысл имеют только точки этих кривых.

Диаграммы состояния имеют исключительно важное значение для многих областей промышленности, в частности металлургии, микроэлектроники, нефтепереработки, химической технологии, в том числе технологии силикатных и тугоплавких неметаллических материалов и т. д. Эти диаграммы позволяют решать целый ряд сложных и важных практических и теоретических проблем, связанных с получением разнообразных веществ с различным сочетанием свойств. Имея разработанную диаграмму состояния системы, можно без проведения сложных экспериментальных исследований ответить практически на все вопросы, касающиеся состава и поведения материалов в этой системе при изменении условий их существования.

Диаграмма состояния во многих случаях дает возможность объяснить и усовершенствовать процессы, протекающие при образовании данного материала, установить и объяснить влияние фазового состава продукта на его свойства и качество, т. е. помогает выбору правильной технологии и состава для получения материалов с заранее заданными свойствами.

Диаграммы состояния описывают только системы, находящиеся в термодинамическом равновесии. Большинство силикатных систем обладает особенностями, влияющими как на методику построения диаграмм состояния, так и на их оценку с точки зрения практического использования.

Одной из самых характерных особенностей силикатных систем является трудность установления в этих системах истинных равновесий и способность силикатов к переходу и сохранению неравновесных (метастабильных) состояний. Одной из причин склонности силикатов к переходу в неравновесное состояние является, в частности, большая вязкость силикатных расплавов, что обусловливает небольшую скорость процесса диффузии и слабую кристаллизационную способность (исключение составляют некоторые силикаты с избытком основных оксидов, которые обладают достаточно хорошей кристаллизационной способностью). Вследствие этого силикатные расплавы весьма склонны к переохлаждению и фиксации в метастабильном стеклообразном состоянии.

В связи с этим возникает вопрос: если силикатные системы склонны к фиксации неравновесных состояний, то насколько применимы диаграммы состояния, характеризующие только равновесные состояния, для оценки реальных процессов, происходящих в силикатных системах? Следует прежде всего отметить, что непосредственно в процессе обжига многих силикатных продуктов при высоких температурах, когда образуется жидкая фаза, их состояние приближается к равновесному. Это равновесие нарушается обычно только в процессе слишком быстрого охлаждения, которое имеет место при изготовлении многих силикатных материалов, поэтому, поскольку непосредственно в процессе обжига, являющейся важнейшей операцией при изготовлении силикатных продуктов, их состояние близко к равновесному, диаграммы состояния соответствующих систем вполне применимы для оценки происходящих при обжиге процессов. Более того, именно потому, что силикатные системы склонны к фиксации неравновесных состояний, четкие представления о характере взаимодействия и направления процессов получаются именно при изучении диаграмм состояния. Тем не менее при исследовании той или иной реальной силикатной системы с использованием ее диаграммы состояния необходимо, исходя из конкретных особенностей и условий существования системы, делать соответствующие поправки на возможность сохранения в системе метастабильных состояний.

Контрольные вопросы

1. Сколько фаз имеет система, представляющая собой насыщенный водный раствор NaCl, в котором плавает пять кубиков льда?
2. Каково число независимых компонентов в системе, состоящей из пяти индивидуальных химических соединений A, B, C, D и E, если в ней возможны следующие независимые реакции: а) $A+B=C$; б) $A+B=C$ и $A+B+D=E$?

3. Из какого максимального числа фаз могут состоять двух-, трех- и четырехкомпонентные системы, параметрами которых являются температура и давление?

4. Какова вариантность находящейся под постоянным давлением трехкомпонентной системы, состоящей из расплава и двух видов кристаллов разной структуры?. Что определяет это значение вариантности?

5. Определите, находится ли двухкомпонентная система в равиовесии, если в ней при данной температуре в качестве фаз присутствуют газовая фаза, расплав и кристаллы соединений А, В и АВ?

ГЛАВА 2

ОДНОКОМПОНЕНТНЫЕ СИСТЕМЫ

2.1. ЭЛЕМЕНТЫ СТРОЕНИЯ ДИАГРАММ СОСТОЯНИЯ ОДНОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ

К элементам строения диаграмм состояния однокомпонентных систем относятся: координатные оси, линии упругости пара (пограничные линии), области стабильного существования отдельных фаз и тройные точки.

На рис. 41 приведена общая диаграмма состояния однокомпонентной системы, состоящей из компонента K, существующего в двух полиморфных модификациях — низкотемпературной K_1 и высокотемпературной K_2.

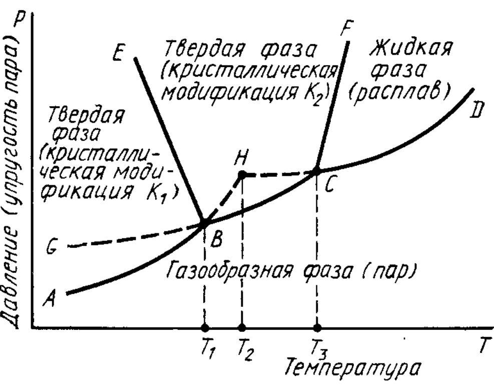


Рис. 41. Общая диаграмма состояния однокомпонентной системы

Однокомпонентные диаграммы состояния строятся в координатах температура (ось абсцисс) — давление газообразной фазы или упругость паров над кристаллической или жидкой фазами (ось ординат) (иногда на оси ординат в виде произвольной шкалы откладывается энергия Гиббса). Поскольку в данном случае давление принимается за переменный параметр системы, правило фаз используется для характеристики равновесных состояний однокомпонентных систем в виде $f=K+2-P$. Ввиду трудности измерения упругости пара над тугоплавкими силикатными фазами в конденсированном состоянии и ее малой изменяемости с изменением температуры, осью ординат часто служит произвольная шкала, т. е. на ней не указываются значения упругости пара, а обозначается только направление повышения этого параметра.

Основным элементом строения однокомпонентных диаграмм состояния являются линии упругости пара (линии AB, BC, CD, BE,

CF, рис. 41), которые разделяют все поле диаграммы на области стабильного существования отдельных фаз (обозначения этих фаз указываются в соответствующих областях диаграммы). Ниже кривой $ABCD$ находится область газообразной фазы (пара), область ABE является областью равновесного существования модификации K_1, область $EBCF$ — модификации K_2 и область FCD — жидкой фазы (расплава). Все эти области являются однофазными и согласно правилу фаз для однокомпонентных систем дивариантны, т. е. в границах этих областей можно произвольно менять два параметра (температуру и давление), не нарушая равновесие в системе, т. е. не изменяя число и состав фаз. Вдоль линий упругости пара AB, BC, CD, BE и CF, разделяющих области существования отдельных фаз, в равновесии находятся соответственно по две фазы: твердая фаза K_1 — пар (AB), твердая фаза K_2 — пар (BC), жидкость — пар (CD), твердая фаза K_1 — твердая фаза K_2 (BE) и твердая фаза K_2 — жидкость (CF). Точкам этих линий соответствует моновариантное состояние системы, т. е. можно изменять произвольно без нарушения равновесия только какой-либо один параметр системы, например температуру, при этом второй зависимый параметр системы (давление) в соответствии с изменением температуры будет принимать строго определенное значение. Фигуративная точка, выражающая состояние системы, будет перемещаться при этом вдоль линий упругости пара.

Как видно из диаграммы (см. рис. 41), каждая полиморфная модификация имеет свою область температур и давлений, в которой она существует в стабильном (равновесном) состоянии и никакая другая модификация этого же вещества в той же области стабильной быть не может. Это следует из того, что стабильная равновесная форма кристаллического вещества должна иметь минимальную энергию Гиббса. Если же при данных температуре и давлении существуют две модификации одного и того же вещества с разной структурой, то энергия Гиббса их должна быть различной, т. е. для одной из модификаций она будет больше и эта форма будет метастабильной по отношению к форме с минимальной энергией Гиббса. Однако в области стабильности какой-либо полиморфной формы кристаллического вещества другие модификации могут существовать в метастабильном состоянии. Если продолжить линию упругости пара модификации K_2 (кривая BC) в область стабильного существования модификации K_1, то полученная кривая GB будет являться линией упругости пара модификации K_2, существующей в метастабильном состоянии в области стабильного существования формы K_2 (на диаграммах линии упругости пара фаз в метастабильном состоянии обычно изображаются пунктирными линиями). Следует отметить (и это видно из диаграммы), что упругость пара над метастабильной формой (кривая GB) всегда больше, чем над стабильной (кривая AB).

Тройные точки B и C на однокомпонентных диаграммах состояния образованы тремя сходящимися линиями упругости пара. В этих точках в равновесии находятся три фазы (K_1, K_2 и газообразная фаза в точке B; K_2, жидкая и газообразная фазы в точке C), поэтому в соответствии с правилом фаз при параметрах, соответствующих этим точкам, система инвариантна, т. е. для сохранения состояния равновесия все параметры системы (в данном случае температура и давление) должны быть строго фиксированы.

Все точки линий упругости пара, включая инвариантные точки B и C, характеризуют собой параметры (температуру и давление), при изменении которых одна фаза превращается в другую. Например, линия BE определяет температуру и соответствующее ей давление, при изменении которых происходит энантиотропный переход $K_1 \rightleftarrows K_2$, линия CF соответствует переходу $K_2 \rightleftarrows$жидкость (расплав), т. е. определяет собой при данном давлении температуру плавления твердой фазы K_2.

Угол наклона линий упругости пара BE и CF к оси температур зависит от характера изменения удельного объема и, следовательно, плотности при фазовых превращениях. Тангенс угла наклона этих линий к оси температур равен dp/dT. В соответствии с уравнением Клаузиуса — Клапейрона

$$\frac{dp}{dT} = \frac{Q}{T(V_2 - V_1)}.$$

При положительном тепловом эффекте фазового перехода Q (теплота поглощается) $dp/dT<0$ (т. е. угол наклона тупой, например для линии EB) при $V_2<V_1$, т. е. когда удельный объем V_2 высокотемпературной фазы меньше, а плотность больше, чем удельный объем V_1 и плотность низкотемпературной фазы, и $dp/dT>0$ (т. е. угол наклона острый, например, для линии CF) при $V_2>V_1$, т. е. когда удельный объем V_2 высокотемпературной фазы больше, а плотность меньше, чем удельный объем V_1 и плотность низкотемпературной фазы. Отсюда следует, что если высокотемпературная фаза имеет меньший удельный объем, т. е. большую плотность, то с повышением давления температура фазового перехода падает, т. е. увеличение давления ускоряет фазовое превращение (угол наклона соответствующей линии упругости пара тупой). Это, например, имеет место при фазовом переходе лед $\rightleftarrows$ вода. Однако гораздо чаще высокотемпературная фаза имеет больший удельный объем, т. е. меньшую плотность. При этом с повышением давления температура фазового перехода возрастает, т. е. увеличение давления затрудняет фазовое превращение (угол наклона линии упругости пара острый). Например, силикаты при плавлении увеличивают свой объем ($V_2>V_1$), т. е. для них угол наклона к оси температур линии упругости пара между областями стабильного существования твердой и жидкой фаз является острым и увеличе-

ние давления повышает температуру фазового перехода (температуру плавления).

Тройная точка C характеризует температуру T_3 плавления в трехфазной системе (твердая, жидкая и газообразная фазы) кристаллической модификации K_2. Температура плавления T_2 низкотемпературной модификации K_1 будет определяться точкой H пересечения продолжения линии AB упругости пара этой модификации с линией CD упругости пара жидкости. Однако это будет температура метастабильного плавления, так как в равновесных условиях, как это видно из диаграммы (см. рис. 41), модификация K_1 при повышении температуры непосредственно не плавится, а переходит в модификацию K_2. Перевести модификацию K_1 непосредственно в расплав в неравновесных условиях иногда можно, например, за счет очень быстрого нагревания, при котором структура низкотемпературной формы K_1 не успевает перейти в структуру высокотемпературной формы K_2. Температура метастабильного плавления всегда ниже температуры плавления этого вещества в равновесных условиях ($T_2 < T_3$).

2.2. СИСТЕМА SiO_2

Единственным устойчивым оксидом кремния является кремнезем — SiO_2. Однокомпонентная диаграмма состояния системы SiO_2, построенная К. Феннером, приведена на рис. 42. Эта диаграмма имеет существенное значение для технологии производства дина-

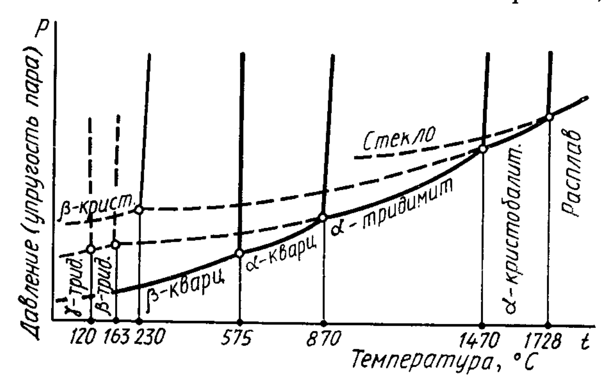


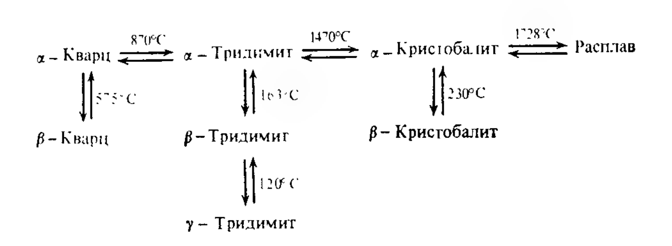
Рис. 42. Диаграмма состояния системы SiO_2

совых огнеупоров, изделий тонкой керамики (фарфор, фаянс), кварцевого стекла и т. д., в которых SiO_2 является основной или весьма важной составной частью.

Кремнезем образует много полиморфных модификаций, из которых на диаграмме Феннера представлены только основные формы SiO_2, встречающиеся в обычных условиях в природных и технических продуктах. Как видно из диаграммы, SiO_2 образует

три главные модификации: кварц, тридимит и кристобалит, каждая из которых в свою очередь имеет несколько разновидностей — модификаций второго порядка; α- и β-кварц, α-, β- и γ-тридимит, α- и β-кристобалит *.

Все кристаллические формы SiO_2, представленные на диаграмме, могут быть разделены на две группы. К первой группе относятся формы, имеющие при нормальном давлении (при котором и была построена диаграмма Феннера) температурные области стабильного существования (на диаграмме они отмечены сплошными линиями). К ним относятся β-кварц (устойчив до 575°С), α-кварц (575 ... 870°С), α-тридимит (870 ... 1470°С) и α-кристобалит (1470 ... 1728°С). Ко второй группе относятся формы, которые при нормальном давлении существуют только в метастабильном состоянии (пунктирные линии на диаграмме): γ-тридимит (ниже 120°), β-тридимит (120 ... 163°С) и β-кристобалит (ниже 230°С). Последовательность фазовых переходов в системе SiO_2 схематически удобно представить следующим образом:



Как видно из представленной схемы, все указанные на ней превращения являются энантиотропными. Превращения в пределах каждой главной формы, т. е. β-кварц ⇄ α-кварц, γ-тридимит ⇄ β-тридимит ⇄ α-тридимит и β-кристобалит ⇄ α-кристобалит (превращения в вертикальных рядах на схеме), относятся к полиморфным переходам со смещением во вторичной координационной сфере и происходят очень быстро. Это объясняется незначительными структурными изменениями при этих переходах ввиду сходства структур модификаций второго порядка (структуры модификаций второго порядка представляют собой несколько искаженные производные структур основных форм SiO_2). В противоположность этому превращения между главными модификациями, т. е. α-кварц ⇄ α-тридимит ⇄ α-кристобалит (превращения в горизонтальном ряду на схеме) относятся к реконструктивным превраще-

* В обозначении полиморфных модификаций нет единообразия: в кристаллографии и минералогии первыми буквами греческого алфавита принято обозначать низкотемпературные формы; в данном случае принят используемый в физико-химической литературе обратный порядок обозначения: буква α присваивается наиболее высокотемпературной форме.

ниям во вторичной координационной сфере и протекают при изменении температуры очень медленно, поскольку они связаны со значительной перестройкой структуры (превращения между главными модификациями значительно ускоряются в присутствии добавок — минерализаторов, например CaO, FeO и т. д.).

Указанная последовательность фазовых превращений в системе SiO_2, по К. Феннеру, в некоторых работах поставлена под сомнение. Было обнаружено, что из высокочистого кварца даже при очень продолжительном его нагревании в области температур 870 ... 1470°C (область стабильного существования α-тридимита по Феннеру) тридимит не образуется, а область существования α-кварца простирается вплоть до температуры его превращения в α-кристобалит. Отсюда был сделан вывод, что тридимит как самостоятельная фаза чистого кремнезема не существует. Однако тридимит образуется в системе SiO_2 при наличии даже весьма небольшого содержания (0,5 ... 1,0%) примесей — минерализаторов (в частности, оксидов щелочных металлов и других соединений) или при нагревании чистого SiO_2 под давлением в водной среде, которая также, по-видимому, играет роль минерализатора аналогично щелочам. Следует отметить, что в большинстве технических продуктов, содержащих SiO_2, практически всегда присутствуют примеси, которые являются минерализаторами. Поэтому диаграмма Феннера, фазовые превращения в которой исследованы в присутствии ионов щелочных металлов, на практике правильно отражает процессы в системе SiO_2 и позволяет давать правильные прогнозы, касающиеся поведения кремнезема при получении различных технических продуктов. Однако при работе с высокочистым кремнеземом следует иметь в виду возможность существенных отклонений от диаграммы Феннера, вызванных описанными выше причинами.

Весьма важным для практики, например при производстве динасовых огнеупоров, являются изменения плотности и объема при полиморфных превращениях SiO_2. При переходе от низкотемпературных форм SiO_2 к высокотемпературным плотность уменьшается, а удельный объем увеличивается. Наиболее плотная из представленных на диаграмме Феннера форм SiO_2 β-кварц (плотность $2{,}65 \cdot 10^3$ кг/м^3), наименее плотная — кристобалит ($2{,}32 \cdot 10^3$ кг/м^3). Объемные изменения при фазовых переходах в системе SiO_2 (расширение при нагревании, сжатие при охлаждении) могут достигать весьма значительных величин (до 15%) и служить причиной разрушения изделий на основе SiO_2 (например, динасового кирпича).

Последовательность фазовых изменений, осуществляемая в соответствии с диаграммой Феннера, относится только к равновесным условиям. Однако в реальных условиях в этой системе, как и во многих других силикатных системах, наблюдаются существенные отклонения от равновесных состояний. Можно указать на следующие характерные для системы SiO_2 отклонения.

1. Поскольку фазовые превращения между главными модификациями происходят очень медленно, при достаточно быстром нагревании более низкотемпературные, чем α-кристобалит, формы SiO_2 (кварц, тридимит) могут непосредственно перейти в расплав, минуя фазу кристобалита. Например, кварц можно расплавить, минуя фазы тридимита и кристобалита. Температура такого метастабильного плавления будет значительно ниже равновесной температуры плавления кристобалита. Указанная медленность превращений обусловливает также то, что α-кристобалит при охлаждении превращается в метастабильный β-кристобалит, а не в равновесную форму α-тридимита, а последний — в метастабильные β- и γ-тридимит, а не в α-кварц.

2. Расплав SiO_2 очень легко переохлаждается, образуя кремнеземистое (кварцевое) стекло, которое при температуре <1000°C практически не способно кристаллизоваться и может находиться в метастабильном состоянии неопределенно долгое время. Это отклонение от равновесного состояния объясняется высокой вязкостью расплава SiO_2 и кремнеземистого стекла, затрудняющей их переход в кристаллическое состояние.

3. Из кварца при нагревании или из кварцевого стекла при охлаждении в качестве первичной фазы в широком интервале температур стремится выделиться кристобалит. Этот первично возникающий кристобалит называется метакристобалитом. Данный характер превращений соответствует правилу ступеней Оствальда, поскольку из всех кристаллических форм SiO_2 кристобалит в широком температурном интервале является наименее устойчивой формой SiO_2 (обладающей большей упругостью пара).

Кроме указанных на диаграмме Феннера в настоящее время известно еще несколько метастабильных при обычных давлении и температуре форм кремнезема, к которым принадлежат полученные при высоких давлениях китит, коэсит и стишовит, а также волокнистый кремнезем.

К и т и т получен в 1954 г. П. Китом гидротермальным синтезом из щелочных растворов кремниевой кислоты при температуре 380 ... 585°C и давлении 35 ... 126 МПа. Плотность китита $2{,}50 \times 10^3$ кг/м^3. При прокаливании на воздухе при ~ 1600°C он переходит в кристобалит. В природе не обнаружен.

К о э с и т был получен в 1953 г. Л. Коэсом прокаливанием смеси метасиликата натрия с дифосфатом аммония при температуре 500 ... 800°C и давлении 3500 МПа в течение 15 ч. Эта разновидность кремнезема может быть получена и из других кремнеземсодержащих смесей при температуре >800°C и давлении 3500 ... 13 500 МПа. Коэсит представляет собой прозрачную тонкозернистую разновидность SiO_2, обладающую по сравнению с кварцем повышенной плотностью ($3{,}01 \cdot 10^3$ кг/м^3) и твердостью. Легко превращается в кварц при высоких температурах в области устойчивости последнего, при 1700°C переходит в кристобалит. Обнаружен в природе в метеоритных кратерах.

Стишовит (стиповерит) впервые был получен в 1961 г. советскими учеными С. М. Стишовым и С. В. Поповой при температуре 1200 ... 1400°С и давлении $>1,6 \cdot 10^4$ МПа. Образуется из чистого кварца при указанных температурах в области давлений $(1 \dots 1,8) \cdot 10^4$ МПа. Стишомит является наиболее плотной $(4,35 \cdot 10^3$ кг/м³) из известных разновидностей кристаллического SiO_2, от других форм SiO_2 отличается нерастворимостью в HF. Прокаливание стишовита при 900°С приводит к его превращению в кристобалит. Обнаружен в природе в метеоритных кратерах.

Отдельной модификацией SiO_2 следует считать и волокнистый кремнезем (кремнезем *W*), синтезированный в 1954 г. при нагревании до температуры 1200 ... 1400°С стехиометрической смеси дисперсных SiO_2 и Si в атмосфере чистого кислорода. При этом сначала образуется неустойчивый монооксид кремния:

$$SiO_2 + Si \rightarrow 2SiO\ (г)$$

который затем окисляется разреженным кислородом (давление 0,133 Па) с образованием волокнистого кремнезема:

$$2SiO\ (г) + O_2 \rightarrow 2SiO_2$$

Образующиеся в процессе конденсации достаточно прочные на растяжение волокна длиной 5 ... 9 мм и толщиной 2 ... 25 мкм способны расщепляться на более тонкие волокна. Волокнистый кремнезем с плотностью $(1,96 \dots 1,98) \cdot 10^3$ кг/м³ является весьма неустойчивой формой SiO_2; в частности, при поглощении влаги воздуха он превращается в аморфную форму. При длительной выдержке при температуре 200 ... 800°С волокнистый кремнезем переходит в тридимит, а при 1400°С — в кристобалит.

В последнее время получена еще одна разновидность SiO_2 кремнезем *O*, нестабильная форма SiO_2, близкая по структуре к α-кварцу. Эта форма образуется, например, в системе $Li_2O—Al_2O_3—SiO_2$ как крайний член ряда твердых растворов при температуре 867°С или при бомбардировке кварца нейтронами.

Области стабильного или метастабильного существования всех описанных неустойчивых при обычных температурах и давлениях форм SiO_2 пока что с достаточной точностью не установлены.

Характеристика основных кристаллических фаз в системе SiO_2 приведена в табл. 16.

2.3. СИСТЕМА Al_2O_3

Глинозем Al_2O_3 может образовывать много полиморфных разновидностей. Кроме α-, β- и γ-Al_2O_3 встречается указание на существование δ-, η-, θ-, ϰ-, ρ- и χ-формы глинозема. Единого мнения относительно числа и свойств, температурных областей стабильного или метастабильного существования и даже терминологии разновидностей глинозема пока что не существует.

Таблица 16. **Кристаллические фазы системы SiO_2**

Модификация	Габитус кристаллов	Спайность	Показатели светопреломления n_g	n_m	n_p	Угол оптических осей 2V°	Оптический знак	Плотность, ×10³ кг/м³
α-Кварц (высокотемпературный)	Зерна	Ясная по (1011) и по (1010)	1,541	—	1,533	—	(+)	2,63
β-Кварц (низкотемпературный)	Призмы, зерна	Нет	1,553	—	1,544	—	(+)	2,65
α-Тридимит (высокотемпературный)	Пластинки с клинообразными двойниками		1,474	1,472	1,471	76	(+)	2,27
γ-Тридимит (низкотемпературный)	Гексагональные пластинки	Несовершенная	1,473	1,469	1,469	35	(+)	2,27
α-Кристобалит (высокотемпературный)	Октаэдры, кубы, скелетные формы		$n_{ср} = 1,486$				(—)	2,27 ... 2,35
β-Кристобалит (низкотемпературный)	Сложные полисинтетические двойники		1,487		1,484		(—)	—

Индивидуальность многих из указанных форм глинозема окончательно не доказана. Многие разновидности глинозема, например θ-, ϰ-, ρ-, χ-Al_2O_3, были обнаружены при изучении процесса дегидратации гидроксидов алюминия — гидраргиллита $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ или $Al(OH)_3$, бемита и диаспора $Al_2O_3 \cdot H_2O$ или $AlOOH$. Их следует рассматривать как неустойчивые промежуточные образования, возникающие при переходе гидратов в безводный Al_2O_3. А. М. Калинина, например, обнаружила, что при дегидратации гидраргиллита при 200°C образуется смесь x-фазы и фазы $AlOOH$ (бемита), каждая из которых при дальнейшей термической обработке претерпевает независимые друг от друга изменения, превращаясь через ряд промежуточных продуктов в α-Al_2O_3 по следующей схеме:

$$Al(OH)_3 \xrightarrow{200°C} \begin{cases} x\text{-Фаза} \xrightarrow{500°C} Al_2O_3(\text{аморф.}) \xrightarrow{800...1000°C} \chi\text{-}Al_2O_3 \xrightarrow{1050...1200°C} \alpha\text{-}Al_2O_3 \\ AlOOH \xrightarrow{500°C} \gamma\text{-}Al_2O_3 \xrightarrow{900...940°C} \theta\text{-}Al_2O_3 \xrightarrow{1050...1200°C} \alpha\text{-}Al_2O_3 \end{cases}$$

Возможно, что некоторые из неустойчивых разновидностей глинозема могут существовать только будучи стабилизированными незначительными примесями посторонних оксидов.

В настоящее время доказано, что β-Al_2O_3 не является отдельной модификацией Al_2O_3, а представляет собой гексагональные высокоглиноземистые соединения (алюминаты) глинозема с оксидами щелочных и щелочно-земельных металлов с общей формулой $R_2O \cdot nAl_2O_3$ или $RO \cdot nAl_2O_3$, где R — соответственно щелочной и щелочно-земельный металл, а n может достигать 11 ... 12.

Действительно доказанным можно считать лишь существование двух самостоятельных модификаций глинозема: α- и γ-Al_2O_3.

α-Al_2O_3, встречающийся в природе в виде минерала *корунда*, представляет собой наиболее устойчивую в широком интервале температур разновидность глинозема. Корунд — конечный продукт термической обработки всех других разновидностей глинозема. Его можно получить прокаливанием гидратов или солей алюминия при температуре >1000 ... 1200°C или плавлением при 2100 ... 2500°C технического глинозема γ-Al_2O_3 или бокситов — природных пород, содержащих гидраргиллит, бемит, диаспор.

γ-Al_2O_3 (*технический глинозем*) — важная в практическом отношении искусственная форма глинозема, существующая в зависимости от способа получения в нескольких формах. Мелкодисперсная кубическая форма γ-глинозема образуется при прокаливании гидратных форм глинозема при температуре 600 ... 950°C. Особенностью этой формы является содержание в ней структурно связанной воды в количестве 1 ... 2%. Явно кристаллический (плотный) γ-глинозем образуется при охлаждении алюмосиликатных и алюмофосфатных расплавов, содержащих литий. По-видимому, эту форму следует считать твердым раствором Li_2O в глиноземе.

Существуют сведения также о γ′-форме Al_2O_3, образующейся на электродах при электролитическом получении алюминия, и некубической модификации γ-глинозема.

Все указанные формы γ-глинозема при нагревании монотропно переходят в α-Al_2O_3 (корунд). Точную температуру этого превращения указать трудно, поскольку она зависит от многих факторов, в частности от характера предшествующей терметической обработки глинозема, наличия примесей и т. д. По-видимому, превращение γ-глинозема в α-Al_2O_3 начинается уже при сравнительно низких температурах (~800°), однако происходит очень медленно и интенсифицируется только при температуре >1000 ... 1200°C. По некоторым данным, повышенной устойчивостью обладает кристаллический (плотный) γ-глинозем, стабилизированный Li_2O, который переходит в α-Al_2O_3 лишь при температуре >1600°C.

Система Al_2O_3 имеет существенное значение для технологии высокоогнеупорных, абразивных, химически стойких и других керамических материалов. В виде монокристаллов корунд находит применение в квантовых оптических генераторах, парамагнитных усилителях, квантовых счетчиках для регистрации инфракрасного излучения и т. д.

2.4. СИСТЕМА MgO

Оксид магния MgO — единственное кислородное соединение магния. Это соединение не обнаруживает полиморфных превращений и существует в единственной кристаллической форме, называемой *периклазом*. Периклаз кристаллизуется в кубической системе (структурный тип NaCl) и относится к одному из самых тугоплавких оксидов (температура плавления 2800°C).

MgO является искусственным материалом, получаемым химической и термической обработкой природных соединений магния — магнезита $MgCO_3$, доломита $MgCO_3 \cdot CaCO_3$, брусита $Mg(OH)_2$, сжиганием металлического магния в кислороде, а также из морской воды. Свойства образующегося при этом продукта сильно зависят от вида сырьевого материала, способа получения и температуры термической обработки.

Слабообожженный MgO (каустический магнезит), возникающий в результате обжига при температурах менее 1000°C, обладает повышенной склонностью к гидратации и используется как вяжущее вещество. Обжиг при высокой температуре порядка 1700 ... 1750°C и выше приводит к спеканию MgO, сопровождаемому обычно процессом рекристаллизации, т. е. ростом зерен. Такой спеченный MgO представляет собой уже керамический материал.

Спеченный MgO как керамический материал обладает достаточно хорошей прочностью, высокими огнеупорностью и щелочестойкостью. Однако очень часто эти положительные качества керамики из MgO не могут быть реализованы на практике из-за совокупности некоторых отрицательных свойств. К ним, в частно-

сти, относятся: способность даже высокообожженного MgO гидратироваться не только в воде, но и на воздухе при обычном содержании водяных паров, низкая термостойкость, обусловленная большим коэффициентом термического расширения, и, наконец, повышенная летучесть MgO при высоких температурах, особенно в восстановительной среде и в вакууме (по некоторым данным, при испарении MgO происходит его диссоциация на элементы, причем главными составами частями в паре MgO являются газообразные Mg, O и O_2). В связи с этим, несмотря на очень высокую температуру плавления (2800°С), практически область применения керамики из MgO в атмосферных условиях ограничивается температурой 2000 ... 2200°С, а в восстановительной среде и вакууме ~1700°С.

MgO в виде периклаза является важнейшей минералогической составляющей различных видов основных огнеупоров — магнезитовых, доломитовых, магнезито-хромитовых. Изделия из зернистых масс на основе MgO можно применять для футеровки высокотемпературных печей, работающих при температуре до 2000°С на воздухе или даже в парах щелочных металлов. Тигли из MgO используют для плавки высокочистых металлов (не восстанавливающих MgO). Получена также прозрачная керамика из MgO, обладающая достаточно высоким светопропусканием в видимой и инфракрасной областях спектра.

2.5. СИСТЕМА ZrO_2

Диоксид циркония ZrO_2, природной формой которого является минерал бадделеит,— единственный устойчивый оксид циркония, относящийся к соединениям с исключительно высокой тугоплавкостью (температура плавления чистого ZrO_2 составляет 2715°С.

ZrO_2 обладает достаточно сложным полиморфизмом, образуя три полиморфные модификации: моноклинную (α-ZrO_2), тетрагональную (β-ZrO_2) и кубическую, превращения между которыми можно изобразить следующей схемой:

$$\alpha\text{-}ZrO_2\,(\text{монокл.}) \underset{1000^\circ C}{\overset{1200^\circ C}{\rightleftarrows}} \beta\text{-}ZrO_2\,(\text{тетраг.}) \underset{2300^\circ C}{\overset{2300^\circ C}{\rightleftarrows}} ZrO_2\,(\text{кубич.})$$

Все указанные превращения для чистого ZrO_2 принадлежат к энантиотропным. До температуры порядка 1000 ... 1200°С устойчива низкотемпературная моноклинная форма ZrO_2, которая выше этих температур переходит в тетрагональную разновидность ZrO_2. Отношение длин осей $a:c$ в тетрагональной форме составляет 1,018, т. е. приближается к отношению в кубической форме, поэтому тетрагональную модификацию иногда называют псевдокубической. Плотность моноклинной формы составляет $5{,}7 \cdot 10^3$, а тетрагональной $6{,}10 \cdot 10^3$ кг/м^3, поэтому превращение моноклинной формы в тетрагональную сопровождается уменьшением, а обратный переход при охлаждении — увеличением объема (примерно на 7,7%). При температуре ~2300°С тетрагональная форма переходит в высокотемпературную кубическую модификацию ZrO_2. Кубическая и тетрагональная формы ZrO_2 имеют структуру типа флюорита CaF_2, а моноклинная — деформированную решетку, промежуточную между флюоритом и рутилом.

Объемные изменения при переходе ZrO_2 (монокл.) $\rightleftarrows$ ZrO_2 (тетраг.) могут приводить на практике к разрушению изделий из ZrO_2. Предотвращают этот переход с помощью кристаллохимической стабилизации ZrO_2 за счет введения в его состав некоторых оксидов, образующих с ZrO_2 твердые растворы замещения с кубической решеткой, устойчивые при всех температурах (в т. ч. и при нормальной). В качестве стабилизаторов используют оксиды, ионный радиус которых близок к ионному радиусу Zr^{4+}, чаще всего CaO, MgO, Y_2O_3, а также ThO_2, CeO_2 и другие в количествах обычно 10 ... 15% (мол.).

Важное практическое значение при изготовлении изделий из ZrO_2 имеет степень стабилизации ZrO_2, определяющая устойчивость образующихся кубических твердых растворов. Недостаточная степень стабилизации может привести к распаду твердых растворов (дестабилизации), что сопровождается разрыхлением изделий, повышением их пористости и снижением прочности. Степень стабилизации зависит от вида стабилизатора, его количества, температуры обжига изделий, наличия примесей в ZrO_2 и т. д. Например, твердые растворы, стабилизированные CaO и Y_2O_3, менее склонны к распаду, чем твердые растворы, стабилизированные MgO. Некоторые примеси, присутствующие в ZrO_2, например TiO_2, SiO_2, P_2O_5 и др., способные связывать стабилизатор, могут облегчать процесс дестабилизации. Минимальная температура обжига изделий из ZrO_2, обеспечивающая полную стабилизацию, зависит от вида стабилизатора и степени частоты ZrO_2. Обычно стабилизирующий обжиг изделий на основе чистого ZrO_2 проводят при 1700 ... 1750°С, однако для полной стабилизации содержащего примеси технического ZrO_2 температура должна быть повышена до ~1900°С.

Система ZrO_2 имеет большое значение для производства различных изделий и керамических масс на основе диоксида циркония, которые применяются в качестве твердых электролитов для работы при высоких температурах, высокотемпературных нагревателей, футеровки сталеразливочных ковшей, высокотемпературной теплоизоляции, защитных обмазок некоторых огнеупоров, защиты от коррозии и эрозии деталей реактивных двигателей, для изготовления тиглей для высокотемпературной плавки различных металлов, в качестве конструкционного материала и т. д.

Контрольные вопросы

1. Почему в одной и той же температурной области не могут быть термодинамически стабильными две полиморфные модификации одного и того же соединения? При какой температуре они могут сосуществовать в стабильном состоянии?

2. Какие отклонения от равновесного состояния характерны в реальных условиях в системе SiO_2 и чем объясняются эти отклонения?

3. В виде каких наиболее стабильных форм существуют в обычных условиях оксиды Al_2O_3, MgO и ZrO_3? Почему при изготовлении изделий из ZrO_2 необходимо стабилизировать его кубическую форму и как это можно осуществить?

ГЛАВА 3

ДВУХКОМПОНЕНТНЫЕ СИСТЕМЫ

3.1. ЭЛЕМЕНТЫ СТРОЕНИЯ ДИАГРАММ СОСТОЯНИЯ ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ

К основным элементам строения двухкомпонентных (бинарных) диаграмм состояния относятся: координатные оси, вертикали составов, изотермы, точки составов химических соединений, кривые ликвидуса и солидуса, точки эвтектики и перитектики, эвтектоидные точки, изотермы полиморфных превращений, бинодальные кривые.

На рис. 43 изображена общая (буквенная) диаграмма состояния двухкомпонентной системы, на которой показаны практически все основные элементы строения двухкомпонентных диаграмм. Все поле диаграммы разделяется этими элементами строения на ряд областей, соответствующих равновесному существованию опреде-

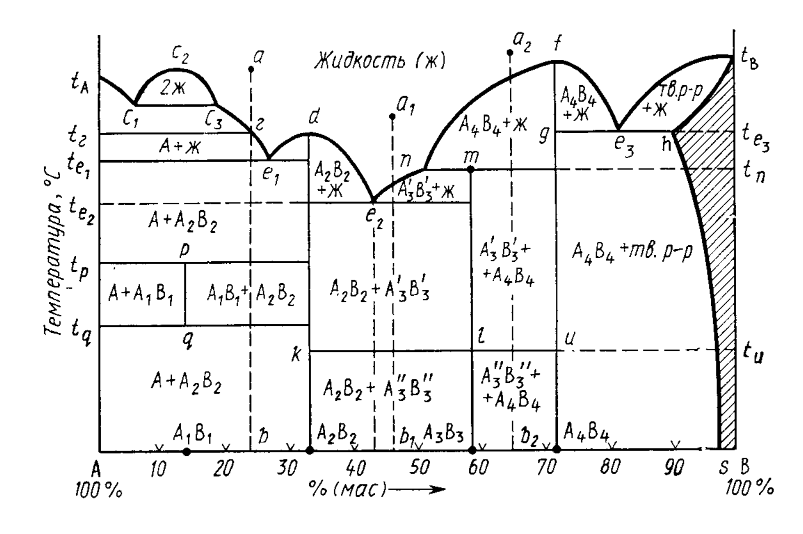


Рис. 43. Основные элементы строения диаграммы состояния двухкомпонентной системы

ленных фаз (обозначение этих фаз обычно пишется в соответствующей области диаграммы).

Координатные оси. Двухкомпонентные диаграммы состояния строятся в координатах температура (ось ординат) — концентрация (содержание) компонентов (ось абсцисс). Параметр давление (упругость пара) для двухкомпонентных силикатных систем принимается за постоянную величину, т. е. правило фаз Гиббса при работе с ними используется в виде $f=K+1-P$. Цифры на оси абсцисс (см. рис. 43) указывают содержание какого-либо одного компонента (например, B на рис. 43) чаще всего в % (мас.) (содержание другого компонента находится по разности: %A= =100—%B). Точки A и B в начале и конце оси абсцисс соответствуют 100%-ному содержанию компонента, обозначение которого стоит в этой точке.

Вертикали составов. Изотермы. Вертикалью состава называется перпендикуляр, опущенный из любой точки диаграммы на ось концентраций или восстановленный к ней из какой либо точки этой оси (например, вертикали *ab*, *d*—A_2B_2, a_1b_1, *m*—A_3B_3 и т. д.). Всем точкам этого перпендикуляра соответствует один и тот же состав с одинаковым содержанием компонентов.

Изотермами на двухкомпонентных диаграммах состояния являются прямые, проведенные параллельно оси концентраций (например, прямые, соответствующие точкам t_{e_1}, t_{e_2}, t_p, t_q **и т. д.** на оси температур).

Точки составов химических соединений. Составы бинарных химических соединений обозначаются точками на оси концентраций (например, точки A_1B_1, A_2B_2 и т. д. на рис. 43), соответствующими содержанию компонентов в этих соединениях. Каждому химическому соединению соответствует своя вертикаль состава (например, вертикали A_2B_2—*d*, A_3B_3—*m* и т. д.).

В зависимости от характера процесса, происходящего при нагревании соединений и возникающих при этом фазах, различают три типа химических соединений: плавящиеся без разложения (конгруэнтно), плавящиеся с разложением (инконгруэнтно) и разлагающиеся (или образующиеся) при изменении температуры в твердом состоянии. Плавление без разложения означает, что при плавлении кристаллического соединения определенного состава образуется только жидкость (расплав) того же состава; при плавлении с разложением образуется жидкость и выделяются кристаллы другого соединения, при этом, естественно, составы как жидкости, так и образующегося соединения отличаются от состава исходного плавящегося соединения; к третьему типу соединений относятся соединения, которые еще до образования жидкой фазы разлагаются (или образуются) при изменении температуры в твердом состоянии.

Кривые ликвидуса и солидуса. Важнейшим элементом строения двухкомпонентных диаграмм состояния являются к р и в ы е л и к в и д у с а (например, кривые t_Ac_1, c_3e_1, e_1d, de_2, e_2n, nf, fe_3, e_3t_B на

рис. 43). Точки кривых ликвидуса показывают состав жидкой фазы (расплава), насыщенной при соответствующей температуре (температуре ликвидуса) по отношению к одной твердой кристаллической фазе, т. е. существующей с ней в равновесии (например, на кривой c_3e_1 в равновесии с жидкой фазой находятся кристаллы соединения A, на кривой fe_3 — кристаллы соединения A_4B_4 и т. д.). Точки кривых ликвидуса показывают также температуру начала кристаллизации расплава при его охлаждении или температуру конца плавления твердого вещества при его нагревании.

Другой важный элемент строения — к р и в ы е с о л и д у с а, точки которых показывают состав твердой фазы, в частности насыщенного твердого раствора (например, кривая ht_B на рис. 43), находящейся в равновесии с жидкой фазой (состав которой показывают точки кривой ликвидуса), а также температуру начала плавления твердой фазы при ее нагревании или конца кристаллизации при охлаждении расплава. Солидус может быть представлен также и ломаной линией (например, fge_3, ht_B на рис. 43).

Поскольку вдоль кривых ликвидуса и солидуса в равновесии находятся две фазы — жидкая и одна твердая, по правилу фаз все точки этих кривых (кроме тройных точек и точек, отвечающих составам индивидуальных химических соединений) выражают моновариантное состояние системы ($f=K+1-P=2+1-2=1$). Однофазная область жидкой фазы над кривыми ликвидуса является дивариантной.

Точки эвтектики и перитектики. Эвтектоидные точки. Ветви кривых ликвидуса пересекаются в точках, называемых т о ч к а м и э в т е к т и к и (например, точки e_1, e_2, e_3 и т. д. на рис. 43), а составы, соответствующие этим точкам, называются э в т е к т и ч е с к и м и. Эвтектический состав строго постоянен для каждой данной частной двухкомпонентной системы (на рис. 43 частными по отношению ко всей системе A—B являются системы A—A_2B_2, A_2B_2—A_4B_4, A_4B_4—B) и расположен между точками составов соединений, образующих эту частную систему. Плавление или кристаллизация любого состава таких систем происходит (начинается и заканчивается) при одной и той же строго постоянной и наинизшей (по сравнению со всеми другими составами этой частной системы) температуре, называемой э в т е к т и ч е с к о й т е м п е р а т у р о й (например, температуры t_{e_1}, t_{e_2} на рис. 43).

В точках эвтектики в равновесии находятся три фазы: одна жидкая и две твердые (например, в точке эвтектики e_2 — жидкая фаза состава этой точки и твердые фазы A_2B_2 и A_3B_3), поэтому в соответствии с правилом фаз точки эвтектики выражают инвариантное состояние системы ($f=K+1-P=2+1-3=0$). Это означает, что система из характеризуемой точкой эвтектики состояния не может перейти в другое состояние (т. е. не может изменить свои параметры — температуру и концентрацию), пока не исчезнет хотя бы одна фаза.

Следует отметить, что в точках эвтектики происходит только

физический процесс кристаллизации (при охлаждении) или плавления (при нагревании) и кристаллизация в этой точке всегда заканчивается (т. е. жидкая фаза исчезает).

Точка (n на рис. 43) пересечения кривой ликвидуса (nf) с изотермой (t_n) инконгруэнтного плавления химического соединения (A_3B_3), плавящегося с разложением, называется точкой перитектики, а соответствующая ей температура — перитектической температурой. Подобные точки, так же как и точки эвтектики, выражают инвариантное состояние системы (в точке n в равновесии находятся три фазы: жидкая — состава этой точки — и две твердые — кристаллы соединений A_3B_3 и A_4B_4). В отличие от эвтектической точка перитектики является точкой химической реакции и в зависимости от исходного состава кристаллизация в этой точке перитектики может закончиться (жидкая фаза исчезнет) или продолжится дальше (исчезнет одна твердая фаза) до точки эвтектики. Различие между точками эвтектики и перитектики заключается также в том, что первые всегда лежат ниже температур кристаллизации (или плавления) чистых компонентов, а вторые между указанными температурами.

Аналогичная точке эвтектики инвариантная точка (e_3 на рис. 43) в системах с ограниченным рядом твердых растворов называется эвтектоидной точкой, а соответствующая ей температура — эвтектоидной температурой. (t_{e_3}).

Изотермы полиморфных превращений. При наличии в двухкомпонентной системе соединений, существующих в нескольких полиморфных модификациях (например, соединение A_3B_3 на рис. 43 существует в виде полиморфных форм $A_3'B_3'$ и $A_3''B_3''$), на диаграмме состояния появляется изотерма (klu), разделяющая температурные области стабильного существования этих форм (выше температуры t_u соединение A_3B_3 существует в виде $A_3'B_3'$-, а ниже — в виде $A_3''B_3''$-формы).

Бинодальные кривые. Если в двухкомпонентной системе имеет место явление ликвации (фазового разделения однородной жидкой фазы на две несмешивающиеся жидкости), то на кривой ликвидуса появляется характерная горбообразная кривая (например, $c_1c_2c_3$ на рис. 43), называемая бинодальной кривой, ограничивающая область ликвации. Точки левой и правой ветвей этой кривой (c_2c_1 и c_2c_3) характеризуют составы двух жидких фаз, находящихся при данной температуре в равновесии. В области ликвации до начала кристаллизации расплава двухкомпонентная система моновариантна, а после начала кристаллизации — инвариантна.

В системах с образованием ограниченного твердого раствора бинодальными кривыми или линиями сольвуса называют также кривые (например, hs на рис. 43), характеризующие составы находящихся в равновесии твердых растворов ниже эвтектоидной температуры (t_{e_3}).

Конноды. Коннодами на диаграммах состояния называются отрезки прямых, соединяющие своими концами точки составов фаз, находящихся в равновесии при данной температуре. На диаграммах двухкомпонентных систем коннодами являются отрезки прямых, параллельных оси концентраций, т. е. конноды совпадают с изотермами (например, коннода c_1c_3, лежащая своими концами на кривой ликвидуса, показывает, что при соответствующей температуре в равновесии находятся жидкие фазы, составы которых выражаются точками c_1 и c_2, коннода kl, лежащая своими концами на вертикалях состава соединений A_2B_2 и A_3B_3, показывает, что в равновесии находятся фазы, состав которых выражается точками k и l, а именно, соединения A_2B_2 и A_3B_3 и т. д.).

3.2. ОСНОВНЫЕ ТИПЫ ДИАГРАММ СОСТОЯНИЯ ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ И ПРАВИЛА РАБОТЫ С НИМИ

Диаграммы состояния позволяют прежде всего определить для любого состава в данной системе путь кристаллизации и путь плавления. Под условным термином «путь кристаллизации» понимается описываемая на диаграмме последовательность фазовых изменений и изменений составов жидкой и твердой фаз при охлаждении расплава данного состава; под «путем плавления» — та же последовательность, но для твердой смеси, подвергающейся нагреванию вплоть до ее полного расплавления. Следует отметить, что для одного и того же состава графически путь кристаллизации и путь плавления идентичны, но противоположны по направлению и последовательности фазовых превращений.

Определение последовательности фазовых изменений на диаграммах состояния основывается на правилах работы с ними. Эти правила удобно рассматривать на отдельных типах двухкомпонентных диаграмм состояния в их общем выражении (тип диаграммы определяется наиболее характерным набором элементов строения этой диаграммы). При графическом построении путей кристаллизации или плавления следует иметь в виду, что при пересечении любого элемента строения на диаграмме происходят определенные фазовые изменения.

3.2.1. Правило определения содержания компонентов в исходном составе и конечных фаз кристаллизации

Для определения концентрации компонентов в жидкой фазе или их содержания в твердом веществе данного состава в двухкомпонентных диаграммах состояния необходимо из фигуративной точки, выражающей этот состав, опустить на ось концентраций вертикаль состава и отсчитать по этой оси содержание компонентов.

Например (см. рис. 43), содержание компонентов в жидкой фазе состава точки a (или любой другой точки, лежащей на соответствующей вертикали состава) определится точкой b на оси кон-

центраций (вертикаль состава ab), т. е. ~76% A и 24% B (отсчет содержания данного компонента ведется от противоположной стороны оси концентраций с нулевым содержанием данного компонента).

Диаграмма состояния дает возможность даже без построения пути кристаллизации сразу же определить конечные для данного состава фазы кристаллизации (под конечными фазами кристаллизации понимаются условно твердые кристаллические фазы, образующиеся не только после окончания кристаллизации расплава, но и после дальнейшего охлаждения твердой системы до минимальной температуры, обозначенной на диаграмме). Для определения конечных фаз кристаллизации необходимо из точки состава исходного расплава опустить вертикаль состава на ось концентраций.

Конечными фазами кристаллизации являются те кристаллические фазы (соединения), между точками составов которых (на оси концентраций) попадает указанная вертикаль состава.

Например (см. рис. 43), конечными фазами кристаллизации состава a_1 будут соединения A_2B_2 и A_3B_3, так как вертикаль состава a_1b_1 попадает на оси концентраций между точками (A_2B_2 и A_3B_3) составов этих соединений; конечными фазами кристаллизации состава a_2 будут соединения A_3B_3 и A_4B_4 и т. д. Любые составы, точки которых лежат на одной и той же вертикали состава, дадут одни и те же конечные фазы кристаллизации.

3.2.2. Правило определения характера поведения химического соединения при нагревании

Положение на диаграмме состояния вертикалей составов индивидуальных химических соединений по отношению к кривым ликвидуса и изотермам определяют характер поведения этих соединений при нагревании или вообще при изменении температуры.

Если вертикаль состава (например, A_2B_2—d на рис. 43) соединения (A_2B_2) доходит до кривой ликвидуса, которая в точке их пересечения имеет максимум (точка d), то это соединение плавится без разложения (конгруэнтно).

Точка (d) температурного максимума на кривой ликвидуса называется дистектикой.

Если вертикаль состава (например, A_3B_3—m) соединения (A_3B_3) не доходит до кривой ликвидуса, а ограничена изотермой (t_n), пересекающей кривую ликвидуса, которая имеет в точке пересечения n перегиб, то это соединение плавится с разложением (инконгруэнтно).

Если вертикаль состава (pq на рис. 43) соединения (A_1B_1) ограничена изотермами (t_p и t_q), лежащими ниже изотермы эвтектической температуры, то это соединение устойчиво только в интервале температур, соответствующих этим изотермам, т. е. при изменении температуры вне этого интервала оно разлагается в твердом состоянии.

3.2.3. Правила определения путей кристаллизации и путей плавления в двухкомпонентной системе с эвтектикой

На рис. 44 представлен тип диаграммы состояния двухкомпонентной системы A—B с эвтектикой (без бинарных химических соединений и твердых растворов). Рассмотрим путь кристаллизации расплава состава a. Прежде всего определим, что конечными фазами кристаллизации любого бинарного состава в этой системе будут компоненты A и B, а кристаллизация всех подобных составов будет заканчиваться при эвтектической температуре t_e в точке эвтектики. При понижении температуры от точки a до b будет происходить только охлаждение расплава. При достижении температуры ликвидуса t_b жидкая фаза (расплав) состава b окажется насыщенной по отношению к компоненту A (в области t_At_eE в равновесии с жидкостью находятся кристаллы A, что указывается на диаграмме соответствующим обозначением: A+ж) и последний при дальнейшем охлаждении будет кристаллизоваться из расплава. Состав жидкой фазы будет изменяться при этом по кривой ликвидуса от точки b к точке E (система моновариантна). При достижении эвтектической температуры t_e жидкость, отвечающая эвтектическому составу E, кристаллизуется с одновременным выделением кристаллов A и B, поскольку точка E принадлежит одновременно обеим кривым ликвидуса (t_AE и t_BE) и, следовательно, жидкость состава E насыщена по отношению к обоим компонентам. При этом пока не исчезнет вся жидкая фаза, температура t_e и состав (E) жидкой фазы будут оставаться постоянными, поскольку система при этих параметрах инвариантна (температура при отводе от системы теплоты будет поддерживаться постоянной за счет выделения теплоты кристаллизации). Кристаллизация закончится в точке эвтектики E.

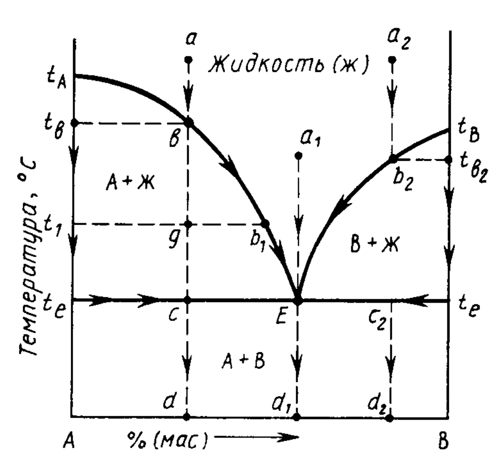


Рис. 44. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы с эвтектикой (без бинарных химических соединений и твердых растворов)

Таким образом, для состава, выражаемого точкой a, путь изменения состава жидкой фазы при охлаждении можно схематически изобразить следующим образом: $a \rightarrow b \rightarrow E$.

Теперь рассмотрим путь изменения состава твердой фазы при кристаллизации того же расплава. Первые кристаллы компонента А начинают выделяться при температуре t_b. От этой температуры и до температуры t_e твердая фаза будет состоять только из кристаллов А (100% А, считая на твердую фазу). При кристаллизации эвтектической жидкости состав твердой фазы, начинает обогащаться компонентом В и фигуративная точка, выражающая суммарный состав твердой фазы, будет смещаться от точки t_e направо по линии эвтектической температуры. Жидкость исчезнет в тот момент, когда соотношение кристаллов А и В в твердой фазе станет равным их соотношению в исходном расплаве, т. е. когда указанная фигуративная точка достигнет точки c, лежащей на вертикали ad состава исходного расплава a. При дальнейшем понижении температуры будет происходить только охлаждение твердой смеси кристаллов А и В по линии cd.

Таким образом, путь изменения состава твердой фазы можно схематически изобразить следующим образом: $t_b \rightarrow t_e \rightarrow c \rightarrow d$.

Рассматривая полностью закристаллизованный состав под микроскопом, можно обнаружить, что характер образующихся кристаллов различен. Выделяющийся первоначально из расплава компонент, например компонент А (для исходной точки состава a), кристаллизуется, как правило, в виде крупных достаточно хорошо оформленных кристаллов, поскольку их рост происходит при высокой температуре в достаточной степени свободно, без помех при большом содержании жидкой фазы. При кристаллизации эвтектического состава, которая происходит уже в более стесненных условиях (меньшее содержание жидкой фазы, наличие ранее выпавших кристаллов компонента А), образуется уже мелкокристаллическая смесь кристаллов А и В. Этим эвтектическая смесь отличается от крупных кристаллов компонента, первоначально выделяющегося при более высоких температурах.

Если взять другой состав расплава, например, a_2, то путь кристаллизации определяется аналогично уже рассмотренному, только в качестве первоначальной твердой фазы будет кристаллизоваться компонент В, а состав жидкой фазы будет изменяться от точки t_{b_2}, по кривой ликвидуса $t_B E$. Этот расплав также окончательно затвердевает при эвтектической температуре t_e с одновременным выделением кристаллов А и В.

Если исходным является не расплав, а смесь твердых компонентов, отвечающая по составу, например, точке d (см. рис. 44), путь фазовых изменений (путь плавления) при нагревании графически будет обратным по сравнению с путем кристаллизации. На участке dc будет происходить только повышение температуры твердой смеси; в точке c при эвтектической температуре t_e начинается плавление смеси с образованием жидкости эвтектического состава E; после того как кристаллы компонента В полностью перейдут в расплав, в смеси останется избыток компонента А и будет происходить плавление его кристаллов, при этом состав жидкости будет изменяться от точки E к точке b по кривой ликвидуса Eb; в точке b исчезнут последние кристаллы компонента А и образуется однофазный расплав, в дальнейшем будет происходить только повышение его температуры по линии ba.

Если исходный расплав точно отвечает эвтектическому (например, расплав состава a_1 или твердая смесь состава d_1), то при достижении эвтектической температуры он будет сразу весь кристаллизоваться, выделяя эвтектическую смесь кристаллов А и В (если охлаждать расплав), или плавиться, образуя жидкость эвтектического состава (если нагревать смесь твердых компонентов). Все это будет происходить при постоянной температуре. Точно так же при постоянной температуре будет происходить плавление и кристаллизация чистых компонентов А и В (соответственно при температурах t_A и t_B).

3.2.4. Правила определения путей кристаллизации в двухкомпонентных системах с химическими соединениями, плавящимися конгруэнтно и инконгруэнтно

На рис. 45 приведена диаграмма состояния двухкомпонентной системы с индивидуальным химическим соединением АВ, плавящимся без разложения. Эту диаграмму можно рассматривать как совокупность двух простейших двухкомпонентных диаграмм состояния с эвтектиками: одну — диаграмму системы А—АВ, в которой компонентами являются соединения А и АВ, и вторую — систему АВ—В с компонентами АВ и В. В соответствии с правилом определения конечных фаз кристаллизации все составы, лежащие влево от вертикали состава t_{AB}—АВ, заканчивают кристаллизоваться в эвтектике E_1, а лежащие вправо — в эвтектике E_2. Пути кристаллизации при этом аналогичны разобранным для двухкомпонентной диаграммы состояния с эвтектикой. Поскольку соединение АВ является индивидуальным химическим соединением, состав, точно отвечающий этому соединению, полностью закристаллизуется (или расплавится) при постоянной температуре t_{AB}.

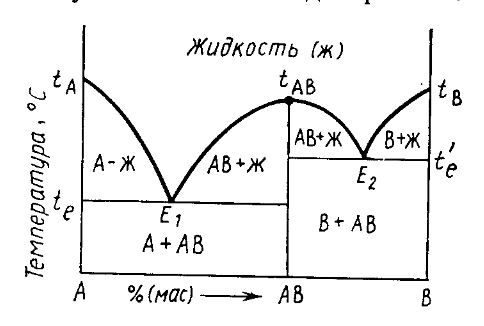


Рис. 45. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы с химическим соединением, плавящимся без разложения (конгруэнтно)

На рис. 46 приведена диаграмма состояния двухкомпонентной системы с химическим соединением АВ, плавящимся с разложением. Характерной точкой этой диаграммы является инвариантная точка n перитектики.

При соответствующих этой точке составе жидкости и перитектической температуре t_n при охлаждении или нагревании системы при постоянной температуре t_n происходит химическая реакция, схему которой можно изобразить следующим образом:

$$B + \text{Жидкость}\ n \underset{\text{нагрев.}}{\overset{\text{охлажд.}}{\rightleftarrows}} AB$$

т. е. при охлаждении расплава последний реагирует с ранее выпавшими кристаллами В с образованием соединения АВ (реакция идет слева направо), а при нагреваиии твердого вещества соединение АВ разлагается на жидкость состава n и кристаллы В (реакция идет справа налево).

В результате первой реакции кристаллы В полностью или частично исчезают (такое полное или частичное растворение ранее выделившейся твердой фазы называется р е з о р б ц и е й).

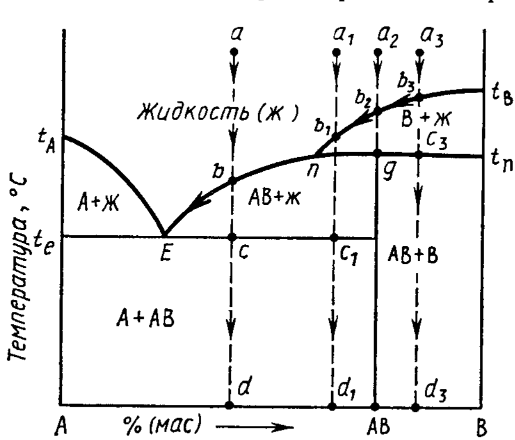


Рис. 46. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы с химическим соединением, плавящимся с разложением (инконгруэнтно)

Необходимо отметить следующее. В данной системе при нагревании твердой смеси, содержащей соединение АВ, оно при плавлении разлагается при перитектической температуре, наоборот, при охлаждении расплава оно образуется при той же температуре за счет взаимодействия расплава с кристаллами В. Причем это действительно только для составов, лежащих правее точки перитектики n (см. рис. 46); для составов, лежащих левее этой точки, соединение АВ плавится при нагревании твердых смесей при эвтектической температуре t_e без разложения или просто кристаллизуется из жидкой фазы при охлаждении расплава. Это связано с тем, что для этих составов процессы плавления и кристаллизации происходят ниже перитектической температуры t_n, при которой протекает указанная реакция.

В рассматриваемой системе окончательная кристаллизация расплава может закончиться или при эвтектической температуре в точке E, или при перитектической температуре в точке n. В соответствии с правилом определения конечных фаз кристаллизации все составы, лежащие правее вертикали состава соединения АВ (линия АВ—g—a_2), закончат кристаллизоваться при перитектической температуре t_n в точке n, поскольку в этом случае при реакции В + жидкость → АВ первой исчезнет (израсходуется) жидкость, т. е. кристаллизация закончится с образованием АВ и В.

Все составы, лежащие левее линии АВ—g—a_2, закончат кристаллизоваться при эвтектической температуре в точке эвтектики E, поскольку, если первичной кристаллической фазой будут являться кристаллы компонента В, в результате реакции первыми исчезнут именно эти кристаллы, а жидкость останется и кристаллизация будет продолжаться до точки эвтектики, где она закончится с выделением кристаллов А и АВ.

Рассмотрим пути кристаллизации некоторых составов в этой системе (см. рис. 46).

Состав а. Все составы, лежащие левее точки n, в том числе состав, выражаемый точкой a, кристаллизуются аналогично составам в бинарной системе с эвтектикой.

Состав a_1. При охлаждении расплава состава a_1 на участке a_1b_1 происходит понижение его температуры. При температуре, соответствующей точке b_1 на кривой ликвидуса, начнется кристаллизация компонента В, а состав жидкой фазы будет изменяться по кривой ликвидуса (участок b_1n) при одновременной кристаллизации В. В точке перитектики n при постоянной температуре t_n происходит перитектическая реакция В + жидкость → АВ, в результате которой выделяется АВ. Для данного исходного состава расплава кристаллизация в точке перитектики закончиться не может, так как конечными фазами кристаллизации состава a_1 являются соединения А и АВ (вертикаль состава a_1d_1 попадает между точками состава соединений А и АВ), а компонент А в продуктах кристаллизации при перитектической температуре отсутствует. Поэтому в результате перитектической реакции полностью исчезнет компонент В, а жидкость останется. В дальнейшем состав жидкой фазы изменяется по кривой ликвидуса nE с выделением кристаллов АВ и, наконец, в точке эвтектики E кристаллизация заканчивается с одновременным выделением конечных фаз кристаллизации — кристаллов А и АВ. Ниже эвтектической температуры будет происходить при понижении температуры только охлаждение смеси кристаллов А и АВ (по вертикали состава c_1d_1). Таким образом, путь изменения состава жидкой фазы при охлаждении расплава a_1 можно схематически изобразить следующим образом: $a_1 \rightarrow b_1 \rightarrow n — E$.

Состав a_2. Прежде всего следует отметить, что единственной конечной фазой кристаллизации этого состава является соединение АВ. Это вытекает из того, что состав исходного расплава точно отвечает составу соединения АВ (вертикаль состава расплава a_2 не попадает между составами каких-либо соединений, а точно попадает в точку АВ). При охлаждении расплава a_2 начальный путь кристаллизации (до точки n) в принципе не отличается от такового для состава a_1. При перитектической температуре после достижения жидкой фазой состава n происходит перитектическая реакция В + жидкость → АВ, в результате которой одновременно исчезают кристаллы В и жидкость, т. е. кристаллизация заканчивается. В качестве конечной фазы остаются только образующиеся

в результате реакции кристаллы AB. Путь изменения состава жидкой фазы: $a_2 \to b_2 \to n$.

Состав a_3. Конечными фазами кристаллизации расплава состава a_3 являются соединения AB и B (вертикаль состава a_3d_3 попадает между точками составов соединений AB и B). До точки перитектики начальный путь кристаллизации этого состава не отличается от разобранного для составов a_1 и a_2. При перитектической температуре происходит также реакция B + жидкость $\to$ $\to$ AB, в результате которой полностью исчезает жидкость, т. е. кристаллизация в точке перитектики n заканчивается, а избыток не растворившихся в жидкости кристаллов B и кристаллы AB, образующиеся в результате реакции, остаются в качестве конечных фаз кристаллизации (в данном случае кристаллизация не может продолжаться до точки эвтектики E, так как в ней обязательно должны появиться кристаллы A, а они не входят в состав конечных фаз кристаллизации). Путь изменения состава жидкой фазы для данного состава: $a_3 \to b_3 \to n$.

3.2.5. Правила определения путей кристаллизации в двухкомпонентных системах с ликвацией, полиморфными превращениями и соединением, разлагающимся или образующимся при изменении температуры в твердом состоянии

На рис. 47 приведена диаграмма состояния двухкомпонентной системы с ликвацией (область $b_1b_3b_5$), полиморфными превращениями (соединение AB существует в трех полиморфных формах: AB, A′B′ и A″B″) и соединениями (A_1B_1 и A_2B_2), разлагающимися или образующимися при изменении температуры в твердом состоянии.

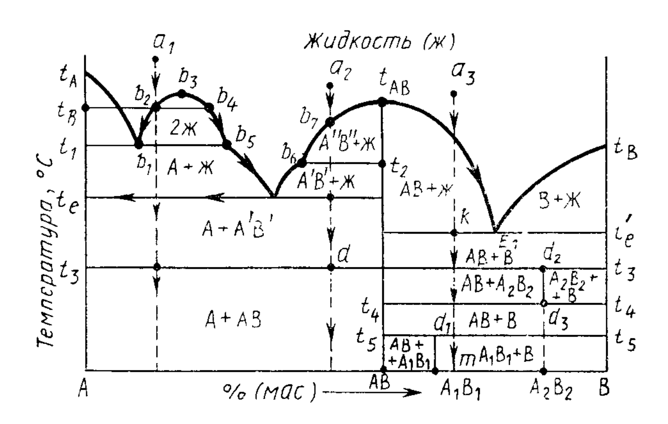


Рис. 47. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы с ликвацией, полиморфными превращениями и химическими соединениями, разлагающимися или образующимися при изменении температуры в твердом состоянии

Рассмотрим пути кристаллизации некоторых составов в этой системе.

Состав a_1. При охлаждении расплава состава a_1 до температуры t_b, когда фигуративная точка b_2 достигнет бинодальной кривой $b_1b_3b_5$, исходная однородная жидкость разлагается на две жидкости, составы которых определяются концами конноды b_2b_4, лежащими на ветвях этой кривой (точки b_2 и b_4). На кривой $b_1b_3b_5$ (кроме точек b_1 и b_5) в равновесии находятся две жидкие фазы и система моновариантна ($f = 2+1-2 = 1$). При дальнейшем охлаждении системы составы этих двух жидкостей (без кристаллизации) изменяются по соответствующим ветвям бинодальной кривой ($b_2 \to b_1$, $b_4 \to b_5$). При достижении температуры t_1, соответствующей основанию b_1b_5 бинодальной кривой, начинается кристаллизация компонента A. Система при этой температуре становится инвариантной, так как здесь кроме двух жидкостей появляются кристаллы компонента A ($f = 2+1-3 = 0$). Температура в дальнейшем не будет понижаться до тех пор, пока не исчезнет одна из фаз, в данном случае исчезает жидкая фаза состава b_1, более богатая компонентом A, выделяя кристаллы этого компонента, в результате чего остаются жидкая фаза состава b_5 и кристаллы A. При дальнейшем понижении температуры состав жидкости изменяется по кривой ликвидуса b_5E и кристаллизация проходит обычно, как в двухкомпонентной системе с эвтектикой. Путь изменения состава жидкой фазы для состава a_1 можно схематически изобразить следующим образом:

$$a_1 \to b_2 \to \left\{ \begin{array}{c} b_2 \to b_1 \\ b_4 \to b_5 \end{array} \right\} \to b_5 \to E$$

Состав a_2. Путь кристаллизации расплава состава a_2 графически ничем не отличается от путей кристаллизации составов в системе с эвтектикой. Однако соединение AB имеет три полиморфные формы: низкотемпературную AB, стабильную до температуры t_3, форму A′B′ с областью стабильного существования от температуры t_3 до t_2 и высокотемпературную форму A″B″, существующую выше температуры t_2, поэтому при указанных температурах одна полиморфная форма переходит в другую (система при этих температурах инвариантна).

При охлаждении состава a_2 после достижения кривой ликвидуса (точка b_7) начинают выпадать кристаллы полиморфной модификации A″B″, затем при температуре t_2 она переходит в модификацию A′B′ (на кривой ликвидуса при этой температуре имеется перегиб — точка b_6). При эвтектической температуре t_e жидкость полностью закристаллизуется, выделяя кристаллы A и A′B′, при дальнейшем охлаждении смеси этих кристаллов при температуре t_3 (точка d) модификация A′B′ переходит в AB и в конечном итоге образуется смесь кристаллов A и AB.

Состав a_3. На составе a_3 иллюстрируется последовательность фазовых изменений при наличии в системе химического соединения, образующегося или разлагающегося при изменении температуры в твердом состоянии, т. е. ниже эвтектической температуры.

Этот случай представлен в правой части диаграммы (см. рис. 47) на частной системе AB—B. Химическое соединение A_1B_1, образующееся в этой системе между соединениями AB и B (на это указывает наличие вертикали состава этого соединения A_1B_1—d_1), устойчиво ниже температуры t_5, выше которой при нагревании оно разлагается на AB и B. Наоборот, при охлаждении при этой же температуре t_5 это соединение образуется из компонентов AB и B. Точно так же другое соединение A_2B_2 (его вертикаль состава d_2—d_3) устойчиво только в температурном интервале t_3—t_4. Следует отметить, что при соответствующих температурах образования или разложения указанных соединений система инвариантна, т. е. эти процессы происходят при постоянной температуре.

При охлаждении жидкости состава a_3 на кривой ликвидуса выделяются кристаллы AB, состав окончательно затвердеет при эвтектической температуре t_e', образуя смесь кристаллов A+B, ниже эвтектической температуры будет происходить охлаждение смеси кристаллов AB и B (по вертикали km). При температуре t_3 за счет взаимодействия этих соединений образуется соединение A_2B_2 и остается избыток кристаллов AB, при температуре t_4 соединение A_2B_2 разложится на A и AB и смесь вновь будет состоять только из кристаллов этих соединений, при температуре t_5 за счет взаимодействия между AB и B образуется соединение A_1B_1 и в избытке остаются кристаллы B, т. е. система будет состоять из кристаллов A_1B_1 и B.

3.2.6. Правила определения путей кристаллизации в двухкомпонентных системах с образованием твердых растворов

На рис. 48 представлена диаграмма состояния двухкомпонентной системы с непрерывным рядом твердых растворов. Выше кривой ликвидуса t_Abt_B находится однофазная область ненасыщенной жидкой фазы, между кривыми ликвидуса и солидуса $t_Ac_2t_B$ — двухфазная область жидкости и твердого раствора между компонентами A и B, обозначенного S_{AB}, и ниже кривой солидуса $t_Ac_2t_B$ — однофазная область твердого раствора S_{AB} (твердый раствор — одна фаза). Следует отметить, что в данной системе, не имеющей разрывов непрерывности в составах твердого раствора, образуется всегда один и тот же твердый раствор переменного состава, т. е. твердый раствор одного и того же структурного типа, причем все двухкомпонентные составы кристаллизуются только в виде твердого раствора S_{AB}, а в чистом виде компоненты A и B из таких составов не выпадают.

Пути кристаллизации всех двухкомпонентных составов в этой системе идентичны. Рассмотрим, например, расплав состава a. При температуре t_1 (точка b на кривой ликвидуса) жидкая фаза окажется насыщенной по отношению к твердому раствору, состав которого определится концом проведенной из точки b конноды bc, лежащим на кривой солидуса (точка c). При дальнейшем охлаждении состав жидкой фазы будет изменяться по кривой ликвидуса (от точки b к точке b_2), а состав кристаллизующегося твердого раствора — по кривой солидуса (от точки c к точке c_2). Когда состав твердого раствора окажется одинаковым с исходным составом жидкости, т. е. когда точка состава твердого раствора, в данном случае точка c_2, окажется на вертикали исходного состава (abc_2d), при температуре t_3 произойдет окончательное затвердевание расплава, который в этот момент будет иметь состав b_2. Таким образом, путь изменения состава жидкой фазы изобразится как $a \to b \to b_2$, а твердой — $c \to c_2 \to d$.

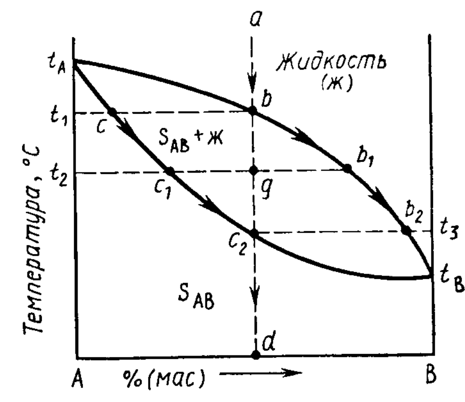


Рис. 48. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы с непрерывным рядом твердых растворов

Следует также отметить, что поскольку в ходе кристаллизации при разных температурах из расплава выпадают кристаллы твердого раствора разного состава (например, при t_1 состава c, при t_2 состава c_1 и т. д.), может создаться впечатление, что полностью затвердевший расплав должен представлять собой смесь кристаллов твердого раствора разного состава. Однако при равновесных условиях (а диаграммы состояния выражают только равновесные состояния вещества) этого не произойдет. Окончательно затвердевший расплав будет состоять только из одних однородных кристаллов твердого раствора состава c_2, совпадающего с составом исходного расплава. Это произойдет именно потому, что точки кривой солидуса выражают такое состояние системы, когда равновесие уже установилось, а это предполагает, что процесс диффузии прошел до конца. Поскольку на кривой солидуса данной температуре соответствует в равновесных условиях только один какой-то определенный состав твердого раствора, ранее выпавшие кристаллы другого состава должны исчезнуть: в результате диффузии произойдет перераспределение вещества между жидкостью и ранее выпавшими кристаллами и образуются только кристаллы состава, определяемого соответствующей температурой. Поскольку процесс диффузии протекает сравнительно медленно, в реальных условиях при достаточно быстром охлаждении он не всегда успевает пройти до конца. Поэтому в природе

наблюдается часто образование неоднородных кристаллов с зональной структурой, т. е. кристаллов, внутренние и внешние слои которых имеют различный химический состав. Для таких систем равновесие не достигнуто, они зафиксировались в неравновесном метастабильном состоянии.

На рис. 49 представлена диаграмма состояния системы с ограниченным рядом твердых растворов и эвтектоидной точкой. В этой системе растворимость компонентов А и В друг в друге ограничена определенными пределами. Компонент В может растворяться в А, образуя твердый раствор, обозначенный $S_{A(B)}$ (твердый раствор на основе структуры компонента А), только в пределах концентраций от нуля (точка А) до концентрации, выражаемой точкой g (или соответствующей ей точкой p на оси концентраций). Компонент А может растворяться в компоненте В, образуя твердый раствор, обозначенный $S_{B(A)}$ (твердый раствор на основе структуры компонента В) в пределах концентраций от нуля (точка В) до точки g_1. Таким образом, точки g и g_1 определяют собой предельные концентрации твердых растворов. Однофазные дивариантные области твердых растворов $S_{A(B)}$ и $S_{B(A)}$ на диаграмме заштрихованы. В пределах концентраций между точками g и g_1 твердые растворы между компонентами А и В не образуются (разрыв непрерывности), т. е. чистые компоненты не обладают способностью к взаимной растворимости в таких соотношениях. В области kgg_1k_1 также устойчивы только твердые растворы (поскольку в системе, представленной данной диаграммой, компоненты во всех случаях выпадают не в чистом виде из двухкомпонентных расплавов, а в виде твердых растворов), но их составы, которые выражаются точками бинодальных кривых gk и g_1k_1 лежат левее точки g или правее точки g_1. Нужно также подчеркнуть, что в отличие от системы с непрерывным рядом твердых растворов в рассматриваемой системе существует не один, а два различных твердых раствора различного структурного типа: один $S_{A(B)}$ на основе структуры компонента А и другой $S_{B(A)}$ на основе структуры компонента В.

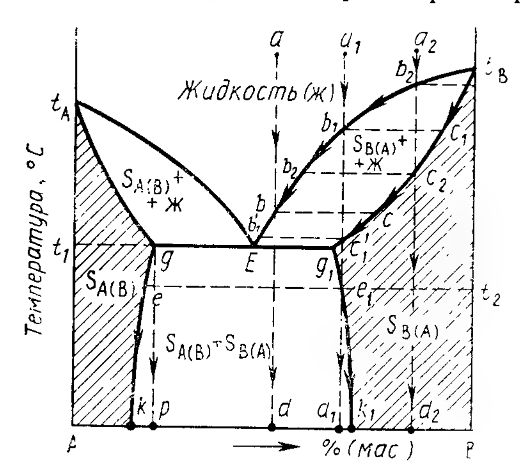


Рис. 49. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы с ограниченным рядом твердых растворов и эвтектоидной точкой

Рассмотрим путь кристаллизации некоторых составов в этой системе.

Состав а. По достижении кривой ликвидуса (точка b) из расплава этого состава начинают выделяться кристаллы твердого раствора $S_{B(A)}$ состава c (точка на кривой солидуса). При дальнейшем охлаждении состав жидкости будет изменяться по кривой ликвидуса от точки b до эвтектоидной точки E, а состав выпадающих твердых растворов — по кривой ликвидуса от точки c до точки c_1. При эвтектоидной температуре t_1 жидкость эвтектоидного состава E полностью закристаллизовывается с выделением двух твердых растворов — $S_{A(B)}$ состава g и $S_{B(A)}$ состава g_1. При дальнейшем охлаждении составы этих двух твердых растворов, находящихся в равновесии, будут изменяться по бинодальным кривым gk и g_1k_1. Таким образом, графически путь кристаллизации расплава состава a можно изобразить следующим образом:

$$a \to b \to \left\{ \begin{matrix} b \to E \\ c \to g_1 \end{matrix} \right\} \to \left\{ \begin{matrix} g \to k \\ g_1 \to k_1 \end{matrix} \right\}$$

Состав a_1. Начальный путь кристаллизации расплава этого состава аналогичен предыдущему: состав жидкости при охлаждении изменяется от b_1 до b_1', а состав твердого раствора $S_{B(A)}$ — от c_1 до c_1'. Окончательное затвердевание расплава произойдет при температуре, соответствующей точке c_1'. При дальнейшем охлаждении происходит понижение температуры твердого раствора от точки c_1 до точки e_1, лежащей на бинодальной кривой g_1k_1. При температуре t_2, соответствующей точке e_1, твердый раствор $S_{B(A)}$ оказывается насыщенным по отношению к компоненту А, который начинает выделяться, но не в чистом виде, а виде другого твердого раствора $S_{A(B)}$, состав которого (точка e) определяется концом конноды e_1e, лежащей на бинодальной кривой gk (этот процесс по аналогии с процессом ликвации можно представить как «расслоение» одного твердого раствора на два несмешивающихся твердых раствора). При дальнейшем охлаждении составы образовавшихся твердых растворов изменяются по бинодальным кривым соответственно от точки e_1 до k_1 и от точки e до k.

Состав a_2. Путь кристаллизации расплава состава a_2 ничем не отличается от такового в системе с непрерывным рядом твердых растворов (см. рис. 48).

На рис. 50 изображена диаграмма состояния системы с ограниченным рядом твердых растворов и перитектикой. В отличие от предыдущей диаграммы состояния (см. рис. 49) с эвтектоидной точкой на этой диаграмме существует инвариантная точка m химической реакции — точка перитектики. При соответствующей ей температуре t_m происходит перитектическая реакция

$$S_{A(B)} + \text{Жидкость } m \underset{\text{нагрев.}}{\overset{\text{охлажд.}}{\rightleftarrows}} S_{B(A)}$$

т. е. при охлаждении при постоянной температуре t_m твердый раствор $S_{A(B)}$ состава k взаимодействует с жидкостью m с образованием твердого раствора $S_{B(A)}$ состава l, а при нагревании, наоборот, твердый раствор $S_{B(A)}$ состава l разлагается на жидкость m и твердый раствор $S_{A(B)}$ состава k.

Рассмотрим пути кристаллизации некоторых составов в этой системе.

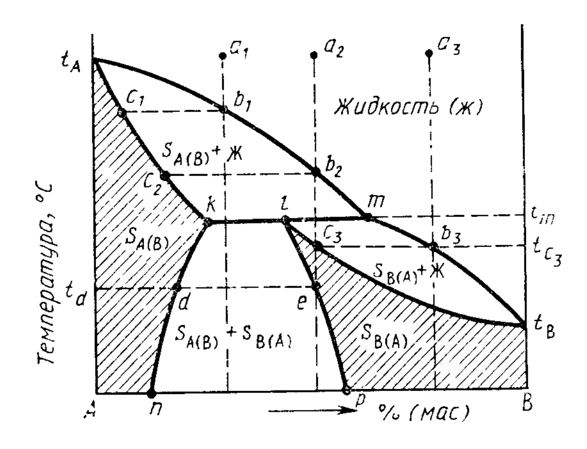


Рис. 50. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы с ограниченным рядом твердых растворов и перитектикой

Состав a_1. При охлаждении расплава состава a_1 состав жидкой фазы изменяется по кривой ликвидуса t_Am от точки b_1 до точки m, а состав кристаллизующегося твердого раствора $S_{A(B)}$ — по кривой солидуса t_Ak от точки c_1 до точки k. При температуре t_m будет происходить указанная выше реакция, т. е. кристаллы твердого раствора $S_{A(B)}$ состава k взаимодействуют с жидкостью состава m с образованием твердого раствора $S_{B(A)}$ состава точки l. В результате этой реакции жидкость полностью исчезает, а избыток кристаллов твердого раствора $S_{A(B)}$ остается, т. е. кристаллизация заканчивается с образованием твердых растворов $S_{A(B)}$ (точка k) и $S_{B(A)}$ (точка l), составы которых при дальнейшем охлаждении изменяются по соответствующим бинодальным кривым kn и lp.

Состав a_2. Так же, как и для предыдущего случая, при охлаждении расплава состава a_2 состав жидкой фазы будет сначала изменяться по кривой ликвидуса t_Am от b_2 до m, а состав кристаллизующегося твердого раствора $S_{A(B)}$ — по кривой солидуса t_Ak от c_2 до k. При перитектической температуре t_m будет происходить перитектическая реакция, но в отличие от предыдущего состава в результате этой реакции полностью исчезнут кристаллы твердого раствора $S_{A(B)}$, а избыток жидкой фазы состава m останется, т. е. кристаллизация в результате перитектической реакции не закончится и после окончания реакции система будет состоять из твердого раствора $S_{B(A)}$ состава l и жидкой фазы m. При дальнейшем охлаждении состав оставшейся жидкой фазы будет изменяться по кривой ликвидуса mt_B от точки m до точки b_3 при одновременной кристаллизации твердого раствора $S_{B(A)}$, состав которого будет в свою очередь изменяться по кривой солидуса lt_B от точки l до точки c_3. При температуре t_{c_3}, соответствующей точке c_3, кристаллизация закончится. Температура образовавшегося твердого раствора $S_{B(A)}$ будет понижаться от точки c_3 до точки e на бинодальной кривой, при температуре t_d, соответствующей этой точке, однородный твердый раствор $S_{B(A)}$ распадается на два твердых раствора, состав одного из них при дальнейшем охлаждении будет изменяться по бинодальной кривой lp от e до p, а второго — по кривой kn от d до n.

Состав a_3. Путь кристаллизации состава a_3 в этой системе не отличается от такового для системы с непрерывным рядом твердых растворов (см. рис. 48).

3.3. СИСТЕМА $Na_2O—SiO_2$

На рис. 51 изображена наиболее полно изученная часть диаграммы состояния системы $Na_2O—SiO_2$ по Ф. Крачеку, начиная с составов, содержащих менее ~70% (мас.) Na_2O. В этой части системы существуют следующие двойные соединения: ортосиликат натрия $2Na_2O \cdot SiO_2$, метасиликат натрия $Na_2O \cdot SiO_2$ и дисиликат натрия $Na_2O \cdot 2SiO_2$. Ортосиликат натрия плавится инконгруэнтно при 1118°С, разлагаясь на жидкость состава 59,3% (мас.) Na_2O и 40,7% (мас.) SiO_2 и кристаллы Na_2O, мета- и дисиликаты натрия плавятся конгруэнтно: первый при 1089°С и второй при 874°С. Дисиликат натрия имеет несколько полиморфных разновидностей: на диаграмме состояния они обозначены *I*, *II* и *III* с температурами полиморфных превращений 707°С ($I \rightleftarrows II$) и 678°С ($II \rightleftarrows III$). Кроме этих полиморфных превращений Ф. Крачеком были обнаружены также полиморфные переходы дисиликата натрия при температурах 593, 573 и 549°С. Таким образом, по Ф. Крачеку, $Na_2O \cdot 2SiO_2$ имеет шесть полиморфных разновидностей.

Существуют и несколько иные данные относительно указанной части диаграммы состояния системы $Na_2O—SiO_2$. В частности, некоторые авторы относят $2Na_2O \cdot SiO_2$ к соединениям, плавящимся конгруэнтно при 1083°С и имеющим полиморфное превращение при 960°С. Имеются также данные о существовании других кристаллических силикатов натрия, кроме приведенных на диаграмме, в частности, $3Na_2O \cdot 2SiO_2$ с температурой конгруэнтного плавления 1122°С и трисиликата натрия $Na_2O \cdot 3SiO_2$ с температурой плавления 750°С.

Соединения системы $Na_2O—SiO_2$ по сравнению с большинством других силикатных соединений весьма легкоплавкие. Диаграмма $Na_2O—SiO_2$ является ярким примером того, насколько сильно может понижаться температура плавления смесей за счет образования эвтектик. Например, температура ликвидуса снижается от 1728 °C для чистого SiO_2 до 790 °C для эвтектики между SiO_2 и $Na_2O \cdot 2SiO_2$, содержащей 73,9% (мас.) SiO_2 и 26,1% (мас.) Na_2O, т. е. почти на 1000 °C. Этим объясняется характерный для этой диаграммы резкий подъем кривой ликвидуса от эвтектики между SiO_2 и $Na_2O \cdot 2SiO_2$ к температуре плавления кристобалита. Это позволяет получать в этой системе различные легкоплавкие стекла.

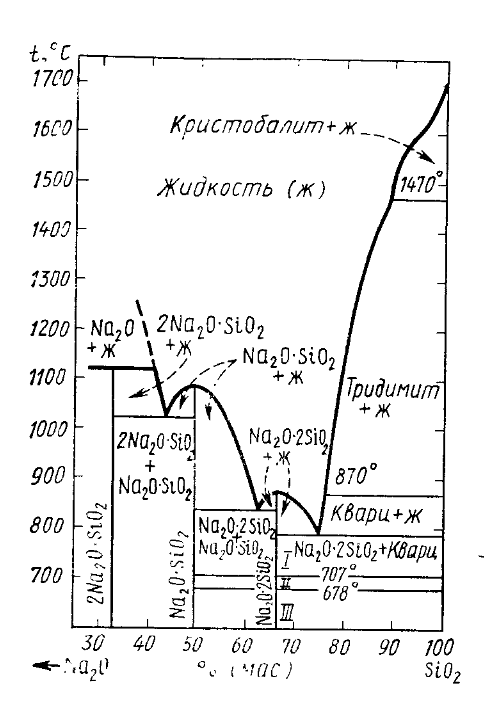


Рис. 51. Диаграмма состояния системы $Na_2O — SiO_2$

Система $Na_2O—SiO_2$ является частной по отношению ко многим поликомпонентным системам большого прикладного значения, например, по отношению к системам $Na_2O—MgO—SiO_2$ и $Na_2O—CaO—SiO_2$, важным для стеклоделия, к системе $Na_2O—Fe_2O_3—SiO_2$, имеющей значение для объяснения процессов магматической дифференциации и т. д. Двухкомпонентная система $Na_2O—SiO_2$ имеет специальное значение для технологии изготовления натриевых растворимых (жидких) стекол, представляющих собой стеклообразные силикаты натрия переменного состава с общей формулой $mNa_2O \cdot nSiO_2$.

3.4. СИСТЕМА $CaO—SiO_2$

Диаграмма состояния системы $CaO—SiO_2$ (рис. 52) построена в основном по данным Г. Ранкина и Ф. Райта с учетом новых данных относительно характера плавления трехкальциевого силиката.

В системе $CaO—SiO_2$ существуют следующие бинарные соединения: однокальциевый силикат (метасиликат кальция) $CaO \cdot SiO_2$ или $CaSiO_3$; трехкальциевый дисиликат $3CaO \cdot 2SiO_2$ или $Ca_3Si_2O_7$; двухкальциевый силикат (ортосиликат кальция) $2CaO \cdot SiO_2$ или Ca_2SiO_4; трехкальциевый силикат $3CaO \cdot SiO_2$ или Ca_3SiO_5.

Метасиликат кальция $CaO \cdot SiO_2$ имеет две полиморфные модификации: низкотемпературную форму β-$CaO \cdot SiO_2$ (волластонит), устойчивую до температуры 1125°C, выше которой она переходит в высокотемпературную форму α-$CaO \cdot SiO_2$ (псевдоволластонит), плавящуюся конгруэнтно при 1544°C.

Трехкальциевый дисиликат $3CaO \cdot 2SiO_2$ плавится инконгруэнтно при 1464°C, разлагаясь на жидкость состава 58,2% (мас.) CaO и 41,8% (мас.) SiO_2 и кристаллы α-$2CaO \cdot SiO_2$. Имеются данные о существовании двух полиморфных модификаций $3CaO \cdot 2SiO_2$ — ранкинита и низкотемпературной разновидности — килхоанита (на диаграмме рис. 52 не отмечены).

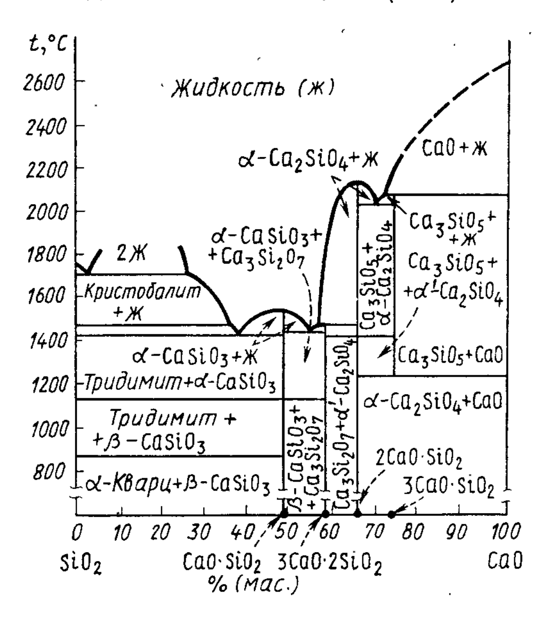
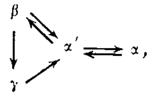


Рис. 52. Диаграмма состояния системы $CaO — SiO_2$

Двухкальциевый силикат $2CaO \cdot SiO_2$ — конгруэнтно плавящееся при 2130 °C соединение, обладающее сложным и до конца не изученным полиморфизмом. На рис. 53 приведена диаграмма состояния однокомпонентной системы $2CaO \cdot SiO_2$, предложенная Х. Бредигом, в соответствии с которой ортосиликат кальция существует в четырех полиморфных формах: α, α', β и γ. Три из них энантиотропные, т. е. имеют температурные области стабильного существования: низкотемпературная γ-форма (до 850 °C), α'-форма (850...1450 °C) и высокотемпературная α-форма (1450...2130 °C). Четвертая β-форма при обычном давлении не имеет температурной области стабильного существования, т. е. является метастабильной (ниже 675 °C) и монотропной по отношению к γ-форме. Характер полиморфных превращений в чистых препаратах $2CaO \cdot SiO_2$ можно представить следующей схемой:



т. е. при охлаждении α'-форма сначала переходит в метастабильную β-форму, а последняя в устойчивую при низкой температуре

γ-форму. Переход β→γ сопровождается значительным уменьшением плотности и увеличением удельного объема (на ~13%), что приводит к саморассыпанию спеченных препаратов $2CaO\cdot SiO_2$ (предотвратить переход β→γ можно, например, за счет кристаллохимической стабилизации).

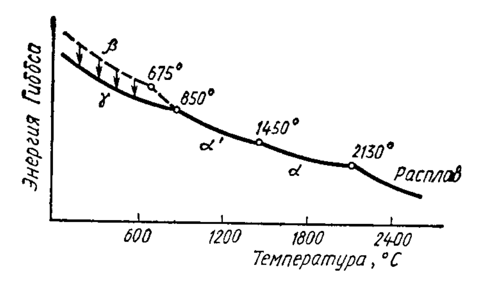


Рис. 53. Диаграмма состояния $2CaO\cdot SiO_2$ по Х. Бредигу

Дальнейшие исследования системы $2CaO\cdot SiO_2$ позволили сделать вывод о более сложном характере полиморфизма $2CaO\cdot SiO_2$, чем это следует из диаграммы Бредига. В частности, на рис. 54 приведена диаграмма состояния системы $2CaO\cdot SiO_2$ по Д. Смиту, А. Маджумару и Ф. Ордвею, согласно которой α'- и β-формы ортосиликата кальция имеют две разновидности: высокотемпературные α'_H- и β_H-формы и низкотемпературные α'_L- и β_L-формы, причем температура энантиотропного превращения $\alpha'_H \rightleftarrows \alpha'_L$ составляет ~1160 °C. α'_H-Форма образуется при охлаждении из α-формы при 1420 °C и далее при температуре ~670°C переходит в β_H-фазу, которая при ~405 °C быстро и полностью переходит в стабильную γ-форму с рассыпанием образцов. При охлаждении препаратов $2CaO\cdot SiO_2$ после термической обработки при максимальной температуре ниже температуры полиморфного превращения $\alpha' \rightleftarrows \alpha$ (1420°C) возникает α'_L-разновидность, которая затем переходит в β_L-разновидность, превращение которой в стабильную γ-форму затруднено (предполагают, что переход $\beta_H \to \gamma$ имеет более низкую энергию активации, чем переход $\beta_L \to \gamma$), поэтому в этом случае в препаратах фиксируется не только γ-, но и β-форма.

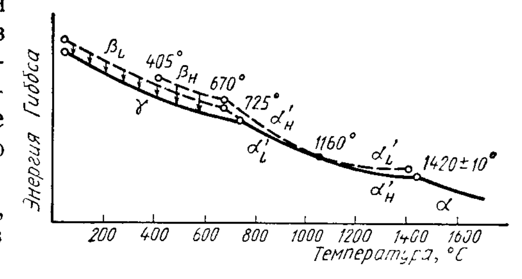


Рис. 54. Диаграмма состояния $2CaO\cdot SiO_2$ по Д. Смиту, А. Маджумару и Ф. Ордвею (непрерывные линии относятся к стабильным, а пунктирные — к метастабильным фазам)

Кроме этих разновидностей $2CaO\cdot SiO_2$ К. Миджлей указывает на существование еще одной формы ортосиликата кальция — α'_m, более низкотемпературную по сравнению с α'_H- и α'_L-формами, и дает следующие температурные области стабильности полиморфных модификаций $2CaO\cdot SiO_2$: γ-форма — от комнатной до 711°C, α'_m-форма — от 717 до 979°C, α'_L-форма — от 979 до 1177°C, α'_H-форма — от 1177 до 1447°C и α-форма >1447°C.

Еще одним соединением в системе $CaO—SiO_2$ является трехкальциевый силикат $3CaO\cdot SiO_2$. Это соединение имеет область стабильного существования от 1250 до 2070°C. Ниже температуры 1250°C оно не стабильно и разлагается в твердом состоянии на α'-$2CaO\cdot SiO_2$ и CaO, а при 2070°C плавится инконгруэнтно на жидкость состава: 73,6% (мас.) CaO и 26,4% (мас.) SiO_2 и кристаллы CaO. Трехкальциевый силикат имеет шесть мало отличающихся друг от друга по своей структуре полиморфных разновидностей, переходы между которыми относятся к полиморфным превращениям со смещением, связанным с изменениями во вторичной координационной сфере. До температуры 600°C устойчива триклинная форма T_I, которая при 600 ... 620°C и 920 ... 925°C переходит соответственно в формы T_{II} и T_{III}, являющиеся разновидностями, принадлежащими к той же триклинной системе. При 970 ... 980°C триклинная форма $3CaO\cdot SiO_2$ переходит в моноклинную форму M_I, а при 990 ... 1000°C в другую разновидность моноклинной формы M_{II} и, наконец, при 1050°C образуется тригональная (ромбоэдрическая) модификация (Тр), устойчивая вплоть до температуры инконгруэнтного плавления трехкальциевого силиката. Последовательность полиморфных превращений $3CaO\cdot SiO_2$ можно изобразить схематически следующим образом:

$$T_I \underset{}{\overset{600...620°C}{\rightleftarrows}} T_{II} \overset{920...925°C}{\rightleftarrows} T_{III} \overset{970...980°C}{\rightleftarrows} M_I \overset{990...1000°C}{\rightleftarrows} M_{II} \overset{1050°C}{\rightleftarrows} Тр$$

В высококремнеземистых составах этой системы наблюдается фазовое разделение однородного расплава на две несмешивающиеся жидкости, причем при температуре 1698°C в трехфазном инвариантном равновесии с кристобалитом находится жидкость, содержащая 0,6% (мас.) CaO и 99,4% (мас.) SiO_2 и жидкость, содержащая 28,0% (мас.) CaO и 72,0% (мас.) SiO_2.

Значение системы $CaO—SiO_2$ определяется тем, что существующие в ней соединения являются важной составной частью многих технических продуктов — цементов, доломитовых и других огнеупоров, некоторых видов керамики, шлаков черной металлургии и т. д. В частности, $3CaO\cdot SiO_2$ в виде минерала алита представляет собой главный минерал портландцемента (алит представляет собой твердый раствор в $3CaO\cdot SiO_2$ небольшого количества примесных оксидов, прежде всего Al_2O_3 и MgO), в состав портландцемента входит также β-форма $2CaO\cdot SiO_2$ в виде минерала белита и т. д.

3.5. СИСТЕМА $Al_2O_3—SiO_2$

Система $Al_2O_3—SiO_2$ (рис. 55) впервые была детально изучена Н. Боуэном и Д. Грейгом, по данным которых в системе существует только одно бинарное соединение — м у л л и т, состав которо-

го соответствует формуле $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$. По Н. Боуэну и Д. Грейгу, муллит плавится инконгруэнтно при 1810°C, разлагаясь на корунд α-Al_2O_3 и жидкость состава ~45% (мас.) SiO_2 и 55% (мас.) Al_2O_3.

Более поздние исследования, проведенные советским учеными Н. А. Тороповым и Ф. Я. Галаховым, позволили внести существенные изменения в диаграмму состояния системы Al_2O_3—SiO_2. Прежде всего было показано, что выделение корунда при плавлении муллита (т. е. его инконгруэнтное плавление) наблюдается только в тех случаях, когда не принимается мер против улетучивания кремнезема при высоких температурах из расплава муллитового состава. В условиях же, когда расплавы предохраняются от возможного частичного улетучивания кремнезема, муллит плавится не разлагаясь, т. е. характеризуется конгруэнтным плавлением. Кроме того, было обнаружено, что муллит образует с корундом твердые растворы и определена область их существования.

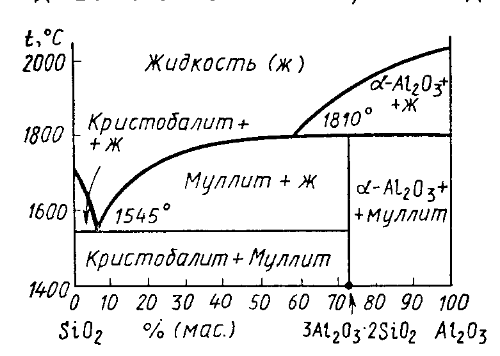


Рис. 55. Диаграмма состояния системы Al_2O_3—SiO_2 по Н. Боуэну и Д. Грейгу

Диаграмма состояния системы Al_2O_3—SiO_2 по Н. А. Торопову и Ф. Я. Галахову представлена на рис. 56. Согласно этой диаграмме муллит плавится конгруэнтно при 1910°C и образует две эвтектики: одну с SiO_2 при 1585°C и вторую (в виде твердого раствора) с Al_2O_3 при 1850°C, соответствующую содержанию 79% (мас.) Al_2O_3 и 21% (мас.) SiO_2. Область твердых растворов муллита с корундом простирается от состава муллита (3 : 2), соответствующего содержанию 71,8% (мас.) Al_2O_3 и 28,2% (мас.) SiO_2, до предельного состава (2 : 1), соответствующего содержанию ~78% (мас.) Al_2O_3 и 22% (мас.) SiO_2. Дальнейшие исследования П. П. Будникова, С. Г. Тресвятского и В. И. Кушаковского, а также С. Арамаки и Р. Роя подтвердили принципиальную правильность диаграммы состояния Al_2O_3—SiO_2, предложенную Н. А. Тороповым и Ф. Я. Галаховым. Некоторые указывают также на возможность образования ограниченных твердых растворов между муллитом и SiO_2.

Рассмотрим некоторые особенности системы Al_2O_3—SiO_2.

Прежде всего нужно обратить внимание на то, что на диаграмме состояния этой системы отсутствует какой-либо максимум на кривой ликвидуса, который бы соответствовал соединению $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ [62,9% (мас.) Al_2O_3 и 37,1% (мас.) SiO_2], распространенному в природе в виде минералов группы силлиманита (силлиманит и его разновидности — кианит и андалузит). Это объясняется тем, что при обычном давлении, при котором построены приведенные диаграммы, соединение $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ не имеет области устойчивого равновесного состояния. Однако, как показывают некоторые исследования, при высоких давлениях такие области на диаграмме состояния системы $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ появляются. Так, например, при давлении 2520 МПа устойчивым бинарным соединением в этой системе является уже не муллит, а кианит, плавящийся инконгруэнтно

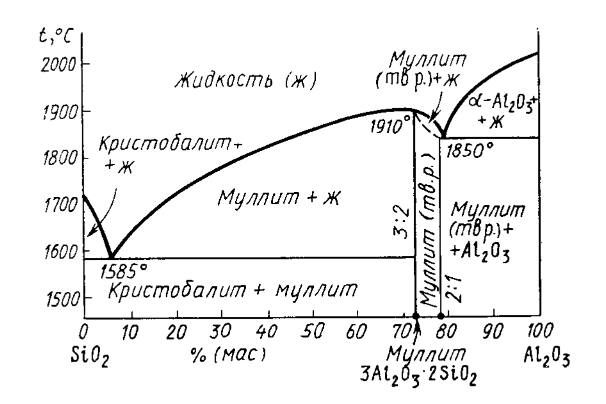


Рис. 56. Диаграмма состояния системы Al_2O_3 — SiO_2 по Н. А. Торопову и Ф. Я. Галахову

при температуре ~1500°C. В природе минералы группы силлиманита образовались из каолинита $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ в специфических условиях под воздействием высоких температур и давлений. Синтетически же при обычном давлении их получить не удается, так как при нагревании они необратимо переходят в муллит и кристобалит:

$$3(Al_2O_3 \cdot SiO_2) \rightarrow 3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 + SiO_2$$

Другая особенность диаграммы состояния системы Al_2O_3—SiO_2, оказывающая большое влияние на практическое применение некоторых технических продуктов, состав которых лежит в этой системе, состоит в весьма пологом характере кривой ликвидуса в области кристаллизации муллита, лежащей влево от его состава. Такой пологий ход кривой ликвидуса обусловливает очень быстрое нарастание содержания жидкой фазы при нагревании смесей, содержащих от 5,5% (мас.) (эвтектика при 1585°C) до ~72% (мас.) Al_2O_3. Отсюда следует, что при температурах выше 1600°C для составов, содержащих указанное количество Al_2O_3, содержание жидкой фазы в системе будет очень сильно зависеть от соотношения в образцах Al_2O_3 и SiO_2.

Система Al_2O_3—SiO_2 имеет особенно большое значение для технологии производства различных алюмосиликатных огнеупоров и

изделий тонкой керамики и интерпретации процессов, протекающих при их обжиге, а также для понимания явлений, происходящих при взаимодействии алюмосиликатных огнеупоров с различными агрессивными средами.

3.6. СИСТЕМА $MgO—SiO_2$

Диаграмма состояния системы $MgO—SiO_2$, впервые детально изученная Н. Боуэном и О. Андерсеном, приведена на рис. 57.

В системе существуют два бинарных соединения: ортосиликат магния $2MgO \cdot SiO_2$ и метасиликат магния $MgO \cdot SiO_2$.

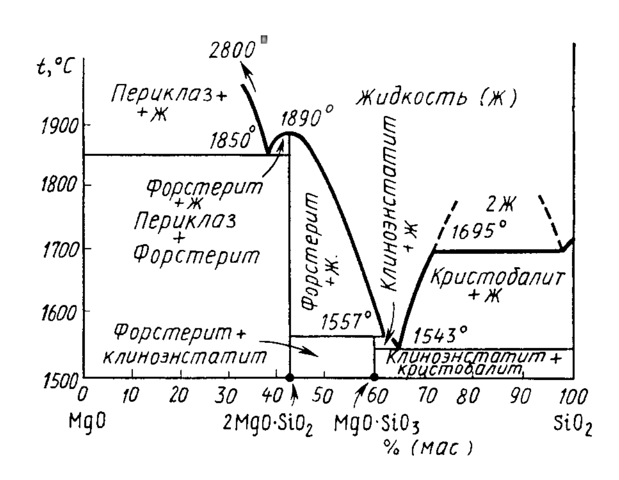
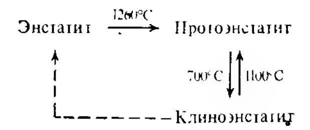


Рис. 57. Диаграмма состояния системы $MgO—SiO_2$

Ортосиликат магния (ф о р с т е р и т) — соединение, не имеющее полиморфных разновидностей, плавится конгруэнтно при 1890°С (по другим данным при 1860°С). В природе форстерит встречается главным образом в виде твердых растворов с ортосиликатом оксида железа (II) — фаялитом $2FeO \cdot SiO_2$, называемых оливинами, состав которых отвечает общей формуле $(Mg, Fe)_2SiO_4$. Форстерит с фаялитом образуют непрерывный ряд твердых растворов, в которых форстерит является одним из конечных членов оливинового ряда твердых растворов.

Метасиликат магния плавится инконгруэнтно при 1557°С, разлагаясь на жидкость состава 37,5% (мас.) MgO и 62,5% (мас.) SiO_2 и кристаллы $2MgO \cdot SiO_2$. В отличие от ортосиликата метасиликат магния имеет три полиморфные разновидности, называемые э н с т а т и т о м, к л и н о э н с т а т и т о м и п р о т о э н с т а т и т о м. Относительно схемы полиморфных превращений, области устойчивости указанных форм и температуры их взаимного превращения существуют противоречивые данные. По данным Д. Сарвера и

Ф. Гуммеля, только энстатит и протоэнстатит имеют области устойчивого существования. При 1042°С энстатит, стабильный при низких температурах, переходит в высокотемпературный протоэнстатит. Клиноэнстатит по этим данным — метастабильная фаза, причем температура метастабильного превращения между клиноэнстатитом и протоэнстатитом составляет 865°С. Эта схема до известной степени согласуется со схемой полиморфных превращений метасиликата магния, предложенной В. Фостером:



По этой схеме энстатит рассматривается как низкотемпературная форма метасиликата магния, необратимо переходящая при 1260°С в протоэнстатит, а последний при охлаждении превращается не в энстатит, а в клиноэнстатит, который может при соответствующих условиях перейти в энстатит.

По другим данным схема полиморфизма метасиликата магния имеет иной характер. Некоторые вообще отрицают существование протоэнстатита как самостоятельной модификации, рассматривая его как энстатит или клиноэнстатит с дефектной несовершенной решеткой. Устойчивой при высоких температурах фазой считается при этом клиноэнстатит, а энстатит рассматривается как низкотемпературная форма, которая превращается в клиноэнстатит при 1260°С. Пока что вопрос о полиморфизме $MgO \cdot SiO_2$, на характер которого влияет очень много факторов, следует считать окончательно не решенным. На диаграмме состояния системы $MgO—SiO_2$, представленной на рис. 57, клиноэнстатит рассматривается как устойчивая высокотемпературная форма метасиликата магния.

В природе метасиликат магния встречается чаще всего в виде твердого раствора с $FeO \cdot SiO_2$, входящего в состав распространенных минералов группы пироксенов.

В высококремнеземистых составах системы $MgO—SiO_2$ наблюдается явление ликвации, причем при температуре 1695°С в равновесии с кристаллами кристобалита находятся две жидкости: одна, содержащая 0,8% (мас.) MgO и 99,2% (мас.) SiO_2, и вторая, содержащая 31,0% (мас.) MgO и 69,0% (мас.) SiO_2.

Следует отметить высокую тугоплавкость составов в этой системе. Даже эвтектические составы имеют очень высокие температуры плавления, в частности, эвтектика между MgO и $2MgO \cdot SiO_2$ 1850°, а эвтектика между $MgO \cdot SiO_2$ и SiO_2 1543°С.

Система $MgO—SiO_2$ имеет большое значение в керамике для технологии производства различных видов магнезиальных огнеупоров и магнезиальных керамических материалов, в частности оливи-

Таблица 17. **Кристаллические фазы двухкомпонентных силикатных систем**

Соединение	Модификация. Минерал	Габитус кристаллов	Спайность	Показатели светопреломления n_g	n_m	n_p	Угол оптических осей $2V°$	Оптический знак	Плотность, $\times10^3$ кг/м³
$2Na_2O \cdot SiO_2$	α-Форма (высокотемпературная)	Полисинтетические двойники		1,537		1,524			
	β-Форма (низкотемпературная)	Остроугольные пластинки		$n_{ср}=1,536$				(—)	2,58
$Na_2O \cdot SiO_2$		Иглы, призмы	По призме	1,528	1,520	1,513	80	(—)	2,61
$Na_2O \cdot 2SiO_2$	α-Форма (высокотемпературная)	Пластинки	Совершенная по (100), ясная по (010)	1,508	1,503	1,497	50 ... 55	(—)	2,48
	β-Форма (низкотемпературная)	Тонкие псевдогексагональные пластинки	Совершенная по (100), ясная по (0.10)	1,515	1,510	1,500	48	(—)	2,60
$3Na_2O \cdot 2SiO_2$		Остроугольные пластинки	Ясная	1,529		1,524		(+)	2,96
$CaO \cdot SiO_2$	β-Форма, волластонит	Досчатые индивиды, волокна	Совершенная по (100), ясная по (001)	1,634	1,632	1,620	39	(—)	2,915
	α-Форма, псевдоволластонит	Пластинки, удлиненные призмы	Совершенная по (001) и по (100)	1,654	1,611	1,610	37 (или очень малый)	(+)	2,905
$3CaO \cdot 2SiO_2$	Ранкинит	Призмы, зерна		1,650	1,644	1,641	Большой (~65)	(+)	2,86
$2CaO \cdot SiO_2$	γ-Форма, шеннонит, кальциооливин	Призмы	Совершенная по (010)	1,654	1,645	1,642	60	(—)	2,97
	β-Форма, белит, ларнит	Округлые зерна, призмы	Ясная по (100) и (010)	1,730 ... 1,735	1,715 ... 1,717	1,707 ... 1,717	От умеренного до большого	(+)	3,28
	α′-Форма, бредигит	Призмы, пластинки, округлые зерна	Ясная по (110)	1,725...1,740*	1,716...1,728*	1,712...1,725*	20 ... 30	(+)	3,31 (при 700°)
	α-Форма	Шестиугольные и неправильные зерна		1,724...1,738*	~1,720	1,662...1,724*	Малый	(+)	3,07 (при 1500°)
$3CaO \cdot SiO_2$	Алит (триклинный, низкотемпературный)	Гексагональные пластинки, зерна	Неясная	1,717		1,714	»	(—)	3,25
$3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$	Муллит	Иглы, призмы	Ясная по (010)	1,653...1,668	1,641 ... 1,654	1,639 ... 1,654	45 ... 50	(—)	3,19

Продолжение табл. 17

Соединение	Модификация. Минерал	Габитус кристаллов	Спайность	Показатели светопреломления			Угол оптических осей $2V°$	Оптический знак	Плотность, $\times 10^3$ кг/м³
				n_g	n_m	n_p			
$Al_2O_3 \cdot SiO_2$	γ-Форма, кианит (дистен)	Призмы	Совершенная по (100), ясная по (010)	1,728...1,729	1,720 ... 1,722	1,712 ... 1,717	82	(—)	3,59
	α-Форма, силлиманит	Квадратные призмы	Совершенная по (010)	1,677...1,684	1,658 ... 1,670	1,655 ... 1,661	25 ... 30	(+)	3,25
$2MgO \cdot SiO_2$	Форстерит	Призмы	Ясная по (001) и (010)	1,668	1,651	1,636	85°6′	(+)	3,22
$MgO \cdot SiO_2$	Энстатит	Волокнистые агрегаты	По (110)	1,667	1,660	1,657	60	(+)	3,19
	Клиноэнстатит	Кристаллические агрегаты, полисинтетические двойники	По (110)	1,660	1,654	1,651	53,5	(+)	3,27
	Протоэнстатит	Брусковидные кристаллы		Отличаются от энстатита не более чем на ±0,002			70	(+)	3,09

* Показатели светопреломления изменяются в зависимости от вида и содержания добавок, стабилизирующих полиморфную форму при обычной температуре.

новой, форстеритовой, магнезитовой, тальковой, стеатитовой керамики.

Характеристика основных кристаллических фаз двухкомпонентных силикатных систем приведена в табл. 17.

Контрольные вопросы

1. Определите вариантность системы (см. рис. 44) в области выше кривой ликвидуса и в области ниже горизонтали эвтектической температуры. Объясните смысл полученного результата.

2. Чем отличаются процессы, происходящие при отводе теплоты из системы, для эвтектического и перитектического составов?

3. На какие типы можно разделить химические соединения в зависимости от характера процессов, происходящих при их нагревании до температуры плавления или разложения? В чем сущность этих процессов?

4. Опишите путь кристаллизации расплавов, содержащих (см. рис. 43): а) 90% А и 10% В; б) 45% А и 55% В; в) 5% А и 95% В; г) расплава, точно соответствующего по составу соединению A_3B_3.

5. На диаграмме двухкомпонентиой системы с ограниченным рядом твердых растворов и перитектикой (см. рис. 50) опишите путь плавления твердой смеси, состав которой соответствует точке a_2.

6. Какие бинарные соединения существуют в изображенной на рис. 51 части системы Na_2O — SiO_2, каков характер их плавления и какие фазы при этом образуются?

7. Опишите путь кристаллизации расплава в системе CaO—SiO_2, точно отвечающего составу соединении $3CaO \cdot SiO_2$ (см. рис. 52).

8. Какие известны полиморфные разновидности $2CaO \cdot SiO_2$ и какова последовательность фазовых превращений в системе ортосиликата кальция при нагревании и охлаждении?

9. Каковы особенности диаграммы состояния системы Al_2O_3—SiO_2 и какое значение имеют эти особенности на практике при получении и использовании продуктов, составы которых находятся в этой системе?

10. Опишите схему полиморфизма метасиликата магния и распространенность в природе мета- и ортосиликатов магния.

ГЛАВА 4

ТРЕХКОМПОНЕНТНЫЕ СИСТЕМЫ

4.1. ЭЛЕМЕНТЫ СТРОЕНИЯ ДИАГРАММ СОСТОЯНИЯ ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ

Элементы строения диаграмм состояния трехкомпонентных систем, показанные на рис. 58 и 59, включают в себя: треугольник концентраций, изотермы, точки составов химических соединений, пограничные кривые, поля первичной кристаллизации, тройные точки, соединительные прямые, элементарные треугольники, бинодальные кривые, кривые полиморфных превращений.

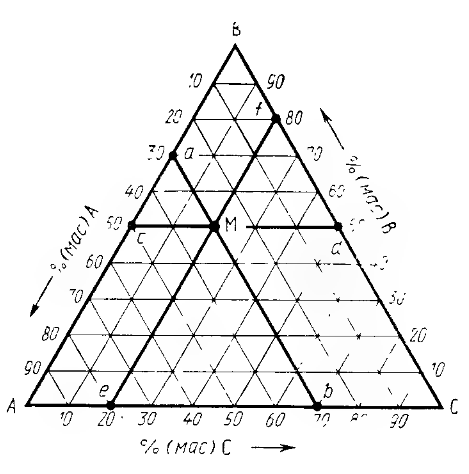


Рис. 58. Треугольник концентраций диаграммы состояния трехкомпонентной системы

Треугольник концентраций. Основой трехкомпонентных диаграмм состояния является равносторонний т р е у г о л ь н и к к о н ц е н т р а ц и й (рис. 58), на сторонах которого откладывается содержание компонентов, выражаемое обычно в % (мас.). Вершины треугольника (A, B и C) соответствуют чистым компонентам, т. е. 100%-ному содержанию того компонента, обозначение которого стоит у данного угла треугольника, а два других угла треугольника соответствуют нулевому содержанию этого компонента. Таким образом, отсчет содержания данного компонента ведется по любой из двух сторон треугольника, образующих угол с обозначением этого компонента, в направлении от угла с его нулевым содержанием (это показано стрелками вдоль сторон треугольника на рис. 58).

Изотермы. Температура на плоскостной трехкомпонентной диаграмме изображается в виде линий равных температур — и з о т е р м, расположенных обычно через 100°C, с обозначением температуры, соответствующей данной изотерме (например, на рис. 59 изотермы 1400, 1500°C и т. д.).

Точки составов химических соединений. На диаграмму наносятся точки составов индивидуальных химических соединений, существующих в данной системе. Точки составов соединений, являющихся компонентами, образующими данную систему, находятся в углах треугольника концентраций (точки A, B и C, рис. 59), точки составов двойных (бинарных) соединений, образуемых двумя какими-либо компонентами системы, располагаются на сторонах треугольника концентраций (например, точки AB, AC, BC, рис. 59) и, наконец, точки составов тройных соединений, образуемых тремя компонентами системы, находятся внутри треугольника концентраций (например, точки ABC, $A_1B_1C_1$, рис. 59).

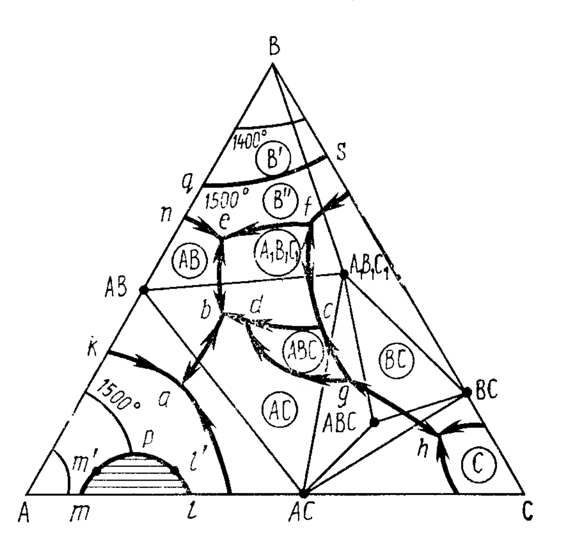


Рис. 59. Основные элементы строения диаграммы состояния трехкомпонентной системы

В трехкомпонентных системах, так же как и в двухкомпонентных, различают химические соединения: 1) плавящиеся без разложения (конгруэнтно); 2) плавящиеся с разложением (инконгруэнтно) и 3) разлагающиеся при нагревании в твердом состоянии без образования расплава.

Пограничные кривые и поля первичной кристаллизации. Все поле треугольника концентраций разделяется п о г р а н и ч н ы м и к р и в ы м и (например, *ab, be, ef, dg* и т. д., рис. 59) на ряд участков, называемых п о л я м и п е р в и ч н о й к р и с т а л л и з а ц и и (например, поля *k—n—e—b—a—k*, *b—e—f—c—d—b*, *d—c—g—d* и т. д.).

Каждому химическому соединению в данной системе соответствует свое определенное поле первичной кристаллизации (на рисунках принадлежность полей первичной кристаллизации тем или иным соединениям обозначается взятой в кружок формулой этого соединения). После начала кристаллизации в пределах любого поля первичной кристаллизации в равновесии находятся две фазы — жидкость и кристаллы того соединения, которому принадлежит это поле (например, поле *d—c—g—d* на рис. 59 является полем первичной кристаллизации соединения ABC и, следовательно, в этом поле в

равновесии с жидкостью находятся кристаллы этого соединения), т. е. по правилу фаз система в пределах полей первичной кристаллизации дивариантна. Если кристаллизация не закончена, то все точки полей первичной кристаллизации показывают состав жидкой фазы (расплава), находящейся в равновесии с твердой фазой — кристаллами соединения, которому принадлежит это поле первичной кристаллизации (если кристаллизация закончена, то точки по-

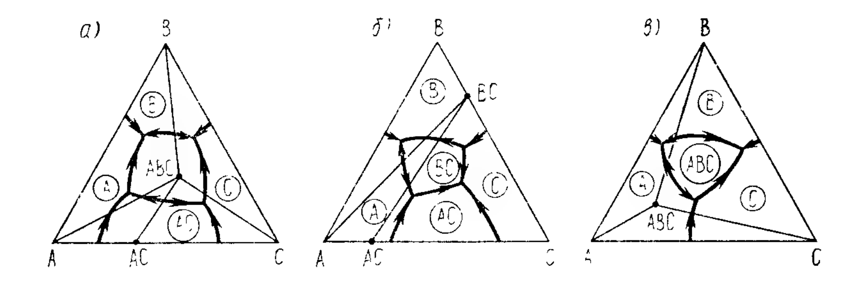


Рис. 60. Взаимное расположение точек составов и полей первичной кристаллизации для соединений, плавящихся конгруэнтно (*а*), инконгруэнтно (*б*, *в*) и разлагающихся в твердом состоянии (*б*)

лей первичной кристаллизации характеризуют суммарный химический состав твердых фаз).

Расположение на диаграмме состояния точки состава данного соединения и его поля первичной кристаллизации определяет характер процесса, происходящего при нагревании этого соединения:

1) если точка состава двойного или тройного соединения лежит в собственном поле первичной кристаллизации, то это соединение плавится без разложения, т. е. конгруэнтно (например, соединения AC и ABC, рис. 60, *а*);

2) если точка состава двойного соединения лежит вне поля его первичной кристаллизации, а поле примыкает к стороне треугольника, на которой лежит точка состава этого соединения, то оно плавится с разложением, т. е. инконгруэнтно (например, соединение AC, рис. 60, *б*);

3) если точка состава двойного соединения лежит вне поля его первичной кристаллизации, а последнее расположено внутри треугольника концентраций, не примыкая к стороне треугольника, на которой лежит точка состава этого двойного соединения, то оно при нагревании разлагается в твердом состоянии (например, соединение BC, рис. 60, *б*);

4) если точка состава тройного соединения лежит вне поля его первичной кристаллизации, то это соединение плавится с разложением, т. е. инконгруэнтно (например, соединение ABC, рис. 60, *в*).

На пограничных кривых, каждая из которых разделяет два поля первичной кристаллизации, в равновесии находятся три фазы — жидкость и кристаллы двух соединений, поля которых разделяет эта кривая (например, на пограничной кривой *ab* на рис. 59 в равновесии с жидкостью находятся кристаллы соединений AB и AC), т. е. система по правилу фаз в данном случае является моновариантной. Все точки пограничных кривых в процессе кристаллизации показывают состав жидкой фазы, находящейся в равновесии с кристаллами соответствующих соединений. На пограничных кривых стрелками обычно указывается направление падения температуры. В зависимости от характера процесса, происходящего в системе при изменении температуры вдоль пограничных кривых, они разделяются на конгруэнтные и инконгруэнтные. На конгруэнтных пограничных кривых происходит физический процесс кристаллизации (при понижении температуры) или плавления (при повышении температуры). Инконгруэнтные кривые в отличие от конгруэнтных являются кривыми, на которых происходит химическая реакция, сопровождающаяся исчезновением одних и появлением других фаз в системе. Конгруэнтные и инконгруэнтные пограничные кривые отличаются также тем, что путь кристаллизации с первых никогда не сходит, а со вторых может (хотя и не обязательно) сойти, покинув инконгруэнтную кривую.

Тройные точки. Три сходящиеся пограничные кривые на диаграммах состояния образуют так называемые тройные точки (например, точки *b*, *e*, *f* и т. д. на рис. 59), в которых, если кристаллизация не закончена, в равновесии находятся четыре фазы — жидкость состава этой точки и три кристаллических соединения, поля первичной кристаллизации которых сходятся в этой точке (например, в тройной точке *b* на рис. 59 в равновесии с жидкой фазой находятся кристаллы соединений AB, AC и $A_1B_1C_1$). По правилу фаз система, параметры которой соответствуют этой точке, является инвариантной, т. е. не имеет степеней свободы.

В зависимости от направления падения температуры на пограничных кривых тройные точки разделяются на точки эвтектики, точки двойного подъема и точки двойного опускания. Точка эвтектики является точкой, образованной тремя пограничными кривыми с падающей по всем трем кривым к этой точке температурой (рис. 61, *а*), точка двойного подъема образуется тремя пограничными кривыми, по двум из которых температура падает к точке, а по одной — от точки (рис. 61, *б*), точка двойного опускания образуется, когда по одной пограничной кривой температура падает к точке, а по двум другим пограничным кривым — от точки (рис. 61, *в*). Например, на рис. 59 точками эвтектики являются тройные точки *a*, *e*, *h* и др., точками двойного подъема — *c*, *d*, точкой двойного опускания — *q*.

Тройные точки отличаются по характеру процессов, происходящих при постоянной температуре (система инвариантна) в системе, когда состав жидкой фазы соответствует этой точке. В точке эв-

тектики при отводе теплоты происходит физический процесс кристаллизации твердых фаз (соединений), точки же двойного подъема и опускания являются точками химической реакции, сопровождающейся исчезновением старых и появлением новых фаз. Кроме того, в отличие от точки эвтектики, где кристаллизация всегда заканчивается, в точках двойного подъема и опускания в зависимости от исходного состава кристаллизация может закончиться, но может и продолжиться дальше.

Соединительные прямые и элементарные треугольники. Прямые линии на трехкомпонентных диаграммах состояния, соединяющие точки составов индивидуальных химических соединений, имеющих смежные поля первичной кристаллизации, называются соединительными прямыми (например, прямые AB—$A_1B_1C_1$, AB—AC, ABC—$A_1B_1C_1$ и т. д. на рис. 59). Следует отметить, что соединительные прямые можно проводить только между точками составов соединений со смежными полями первичной кристаллизации, т. е. поля кристаллизации которых соприкасаются по какой-либо пограничной кривой. Например, на диаграмме рис. 59 проводить соединительную линию между точками составов соединений AB и BC нельзя, ибо поля их первичной кристаллизации не являются смежными. Необходимо также иметь в виду, что каждой пограничной кривой на диаграмме состояния соответствует своя соединительная прямая, соединяющая составы кристаллических фаз (соединений), которые находятся в равновесии вдоль этой пограничной кривой, и, наоборот, каждой соединительной прямой соответствует своя пограничная кривая. Например, на рис. 59 пограничной кривой *ab* соответствует соединительная прямая AB—AC, пограничной кривой *dc* — соединительная прямая $A_1B_1C_1$—ABC и т. д. Соединительные прямые являются важным элементом строения трехкомпонентных диаграмм состояния. В частности, определение количественного содержания твердых фаз, находящихся в равновесии вдоль данной пограничной кривой с применением правила рычага (см. ч. 2, гл. 5) производится с помощью именно соединительных прямых. Причем следует помнить, что при расчетах все графические построения на диаграммах надо относить только к соединительной прямой, соответствующей данной пограничной кривой.

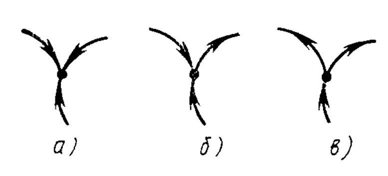


Рис. 61. Направление падения температуры на трех пограничных кривых, образующих точки эвтектики (*а*), двойного подъема (*б*) и двойного опускания (*в*)

Соединительные прямые разбивают все поле треугольника концентраций на элементарные треугольники, образуемые тремя соединительными прямыми (например, треугольник AB—B—$A_1B_1C_1$, AC—ABC—BC, AB—$A_1B_1C_1$—AC и т. д., рис. 59). Элементарными являются только те треугольники, которые не содержат внутри себя других соединительных прямых и, следовательно, других треугольников. Элементарные треугольники позволяют определять конечные фазы (соединения) кристаллизации, выделяющиеся из трехкомпонентного расплава любого состава, и на основании этого — конечную точку (температуру) кристаллизации.

Бинодальные кривые. Если в одной из частных двойных систем (например, A—C, рис. 59), составляющих трехкомпонентную систему, имеется область ликвации, то она сохраняется и в тройной системе в виде примыкающей к соответствующей стороне (AC) треугольника концентраций области, ограниченной линией (*mpl*), которая, как и в двухкомпонентных системах, называется бинодальной кривой. Точки ветвей этой кривой (*pm* и *pl*) показывают составы двух образующихся при расслоении жидких фаз, находящихся в равновесии при данной температуре. Составы этих фаз определяются экспериментально и точки этих составов соединяются прямыми — коннодами (например, $m'l'$), концы которых лежат на ветвях бинодальной кривой. Таким образом, например, жидкая фаза состава m' находится в равновесии с другой несмешивающейся с ней жидкой фазой состава l'.

Кривые полиморфных превращений. Кривые полиморфных превращений, происходящих в равновесных условиях при постоянной температуре, совпадают с изотермой, соответствующей температуре полиморфного превращения. Например (см. рис. 59), если компонент B имеет две полиморфные модификации (B' и B'') с температурой превращения 1500°C, то кривая полиморфного превращения будет совпадать на трехкомпонентной диаграмме состояния с линией изотермы *qs*, соответствующей 1500°C.

4.2. ОСНОВНЫЕ ТИПЫ ДИАГРАММ СОСТОЯНИЯ ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ И ПРАВИЛА РАБОТЫ С НИМИ

Как уже отмечалось, диаграммы состояния позволяют прежде всего определять путь кристаллизации и путь плавления, причем для одного и того же состава графически эти пути идентичны, но противоположны по направлению и последовательности фазовых превращений. Поэтому при построении пути плавления на трехкомпонентных диаграммах состояния часто бывает целесообразным определить путь кристаллизации соответствующего состава до его полного затвердевания в конечной точке кристаллизации, а затем, начиная от этой точки, проделать тот же самый путь в обратном направлении, имея в виду, что происходящие в равновесных условиях фазовые превращения при охлаждении (путь кристаллизации) противоположны по своему характеру превращениям, происходящим при нагревании (путь плавления). Например, если при охлаждении происходит кристаллизация какого-либо соединения, то при нагревании происходит плавление его кристаллов. Если при охлаждении происходит выделение каких-либо кристаллов за счет взаимодействия между расплавом и ранее выпавшей твердой фазой,

то при нагревании, наоборот, происходит разложение этих кристаллов и т. д.

Ниже рассматриваются правила работы с трехкомпонентными диаграммами состояния на отдельных типах этих диаграмм в их общем выражении. Указанные правила рассматриваются в той последовательности, которой обычно следует придерживаться при определении путей фазовых изменений.

4.2.1. Определение содержания компонентов по треугольнику концентраций

Для определения содержания какого-либо компонента, например А (рис. 58), в трехкомпонентном расплаве (или суммарного содержания компонентов в твердых фазах), отвечающем данной фигуративной точке *M*, через эту точку необходимо провести прямую *ab*, параллельную противоположной (по отношению к вершине треугольника со 100%-ным содержанием этого компонента, т. е. А) стороне ВС треугольника концентраций. Эта прямая отсекает на двух других сторонах АВ и АС треугольника равные отрезки (*a*В и *b*С), которые и характеризуют содержание компонента А (в данном случае 30%).

Точно так же для определения содержания компонентов В и С проводятся соответствующие прямые, параллельные сторонам АС (прямая *cd*) и АВ (прямая *ef*), содержание компонентов В и С определится соответственно отрезками *c*А (или *d*С) и *e*А (или *f*В) (в данном случае 50% В и 20% С).

Из рис. 58 легко убедиться, что определение содержания компонентов можно произвести проще на какой-либо одной стороне треугольника концентраций. Для этого из данной точки *M* к какой-либо одной стороне треугольника, например АС, проводятся отрезки *Me* и *Mb*, параллельные двум другим сторонам треугольника, в результате чего первая сторона АС разобьется на три отрезка, соответствующих содержанию всех трех компонентов — содержание А определит отрезок *b*С — 30%, С — отрезок *e*А — 20% и В — отрезок *be* — 50%.

4.2.2. Определение температуры начала кристаллизации расплава (или температуры конца плавления твердой смеси)

Температурой начала кристаллизации расплава (или конца плавления твердой смеси) будет температура, соответствующая той изотерме, на которую попадает точка состава этого расплава.

На рис. 62 представлен тип трехкомпонентной диаграммы состояния системы с эвтектикой без двойных или тройных химических соединений и твердых растворов. Температурой начала кристаллизации состава *a* будет температура 1400°С, поскольку точка *a* находится на изотерме с этой температурой (при этой же температуре закончится полное расплавление твердой смеси этого состава).

Если точка состава попадает между двумя изотермами, то, принимая условно, что температура между ними изменяется по линейной зависимости (что строго говоря не всегда правильно), интерполяцией находят температуру, соответствующую данной точке состава.

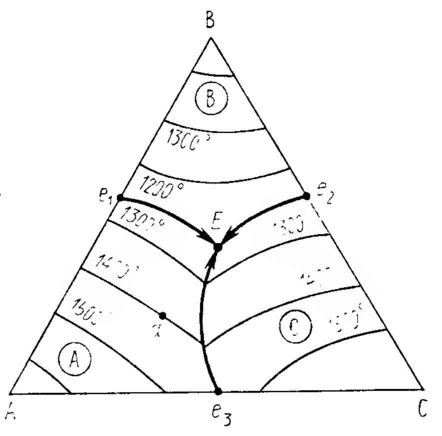


Рис. 62. Диаграмма состояния трехкомпонентной системы с эвтектикой (без двойных или тройных химических соединений и твердых растворов)

4.2.3. Определение состава первично кристаллизующейся из расплава твердой фазы

Первично выпадающей при кристаллизации фазой будут кристаллы того соединения, в поле первичной кристаллизации которого лежит точка состава исходного расплава.

На рис. 63 изображен тип трехкомпонентной диаграммы состояния с бинарным химическим соединением АС, плавящимся конгруэнтно. Из расплава состава a_1 первыми при соответствующей температуре (в данном случае 1300°С) будут выпадать кристаллы соединения АС, поскольку точка этого состава лежит в поле первичной кристаллизации этого соединения.

Если точка состава исходного расплава (например, a_2) попадает на конгруэнтную пограничную кривую (например, E_1e_3), то при соответствующей температуре (1400°С) одновременно начнется кристаллизация двух соединений А и АС, поля первичной кристаллизации которых разделяет эта кривая. Если точка состава исходного расплава попадает на инконгруэнтную пограничную кривую, то путь кристаллизации с нее сразу же сойдет и начнут выпадать кристаллы одного соединения, в поле которого после этого попадает точка состава жидкой фазы.

4.2.4. Определение конечных фаз и конечной точки кристаллизации на диаграммах состояния

При заданном составе исходного расплава диаграмма состояния позволяет даже без построения пути кристаллизации определить состав конечных кристаллических фаз после завершения кристаллизации расплава. По конечным фазам можно определить на диаграмме конечную точку кристаллизации, которая характеризует температуру, при которой заканчивается кристаллизация, и состав жидкой фазы в последний момент кристаллизации. При работе с диаграммами состояния это рекомендуется делать до построения пути кристаллизации, что позволяет ограничить этот путь начальной (она задается) и конечной точками и тем самым избежать оши-

бок при определении последовательности фазовых изменений. Состав конечных кристаллических фаз после завершения кристаллизации трехкомпонентного расплава определяется по правилу элементарного треугольника.

Конечными продуктами кристаллизации являются те три соединения, точки составов которых лежат в вершинах элементарного треугольника, внутри которого находится точка состава исходного расплава. Конечной же точкой кристаллизации трехкомпонентного расплава является та тройная точка, в которой сходятся поля первичной кристаллизации конечных фаз кристаллизации.

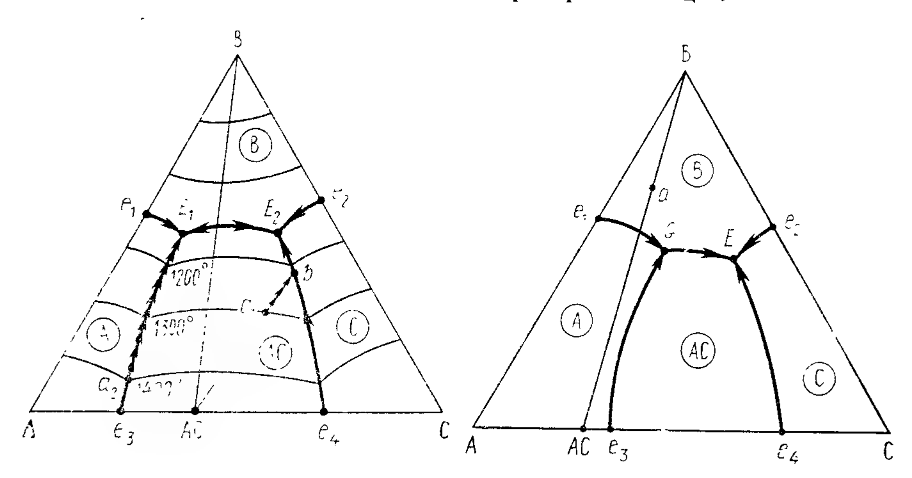


Рис. 63. Диаграмма состояния трехкомпонентной системы с двойным (бинарным) химическим соединением AC, плавящимся конгруэнтно

Рис. 64. Диаграмма состояния трехкомпонентной системы с двойным (бинарным) химическим соединением AC, плавящимся инконгруэнтно

Например, диаграмма трехкомпонентной системы с бинарным соединением AC, плавящимся инконгруэнтно (рис. 64), содержит два элементарных треугольника A—B—AC и AC—B—C. Для всех трехкомпонентных расплавов, точки составов которых попадают в элементарный треугольник A—B—AC, конечными фазами кристаллизации в соответствии с изложенным правилом будут соединения A, B и AC, образующие этот элементарный треугольник, а конечной точкой кристаллизации — точка двойного опускания G, в которой сходятся поля первичной кристаллизации этих соединений. Точно так же все расплавы, точки составов которых попадают в элементарный треугольник AC—B—C, заканчивают кристаллизоваться в эвтектике E с выделением соединений AC, B и C в качестве конечных фаз кристаллизации.

Следует указать, что при работе с диаграммами состояния могут встречаться так называемые частные случаи, при которых некоторые общие правила не всегда применимы. Это, например, относится к определению конечных фаз кристаллизации, когда точка исходного расплава попадает на соединительную прямую или точно

соответствует точке состава какого-либо соединения в данной системе. Если точка исходного состава попадает на соединительную прямую (например, точка a, рис. 64), то конечными фазами кристаллизации будут те два соединения (B и AC), точки составов которых соединяет эта соединительная прямая (в подобных случаях исходный состав следует рассматривать как принадлежащий частной двухкомпонентной системе, образованной этими соединениями). Если же точка состава исходного расплава точно соответствует составу какого-либо соединения, то конечным продуктом кристаллизации будет одна фаза — кристаллы этого соединения.

4.2.5. Определение первичного пути изменения состава жидкой фазы после начала кристаллизации

При кристаллизации из расплава одной твердой фазы состав жидкой фазы (расплава) изменяется (т. е. путь кристаллизации проходит) от точки состава исходного расплава по продолжению прямой, проведенной через точку состава кристаллизующегося соединения и точку состава исходного расплава, в сторону понижения температуры.

Для исходного расплава a_1 (см. рис. 63) состав жидкой фазы при кристаллизации соединения AC изменяется (т. е. путь кристаллизации проходит) по продолжению прямой AC—a_1, соединяющей точки AC и a_1, т. е. по прямой a_1b в сторону, показанную стрелками. Если точка состава исходного расплава (например, a_2) попадает на конгруэнтную пограничную кривую, то изменение состава жидкой фазы (путь кристаллизации) при одновременной кристаллизации двух твердых фаз (в данном случае A и AC) будет происходить в сторону понижения температуры по этой кривой. Если же точка состава исходного расплава попадает на инконгруэнтную пограничную кривую, то путь кристаллизации с нее сойдет и в этом случае действует описанное выше правило определения первичного пути изменения состава жидкой фазы, т. е. путь кристаллизации проходит по продолжению прямой, соединяющей точку состава кристаллизующейся фазы и точку состава исходного расплава.

4.2.6. Определение пути кристаллизации при полиморфных превращениях

Путь кристаллизации при наличии в системе полиморфных превращений не изменяет своего направления и определяется общими правилами. При пересечении изотермы, соответствующей температуре полиморфного превращения, происходит переход (при постоянной температуре) одной полиморфной модификации кристаллического вещества в другую.

На рис. 65 представлен тип трехкомпонентной диаграммы состояния с тройным химическим соединением (ABC), плавящимся конгруэнтно (на ней же изображены случаи полиморфных превращений и ликвации). Компонент B в системе A—B—C имеет три по-

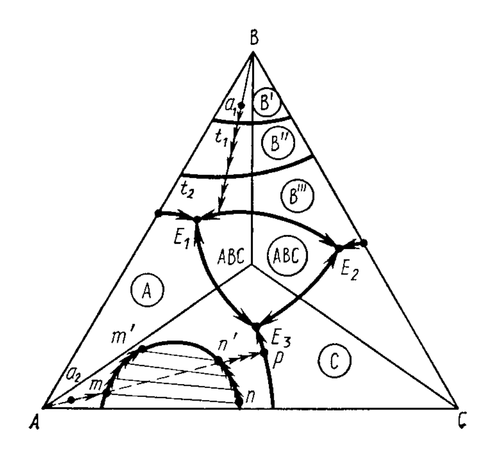


Рис. 65. Диаграмма состояния трехкомпонентной системы с тройным химическим соединением ABC, плавящимся конгруэнтно, и ликвацией

лиморфные формы, обозначенные B′, B″ и B‴. При охлаждении расплава состава a_1 сначала будут выпадать кристаллы модификации B′, при температуре t_1, соответствующей температуре полиморфного превращения B′⇄B″, эти кристаллы перейдут в модификацию B″, между температурами t_1 и t_2 из расплава будут выделяться кристаллы модификации B″, которые при температуре t_2 перейдут в модификацию B‴.

4.2.7. Определение пути кристаллизации при ликвации

Определение пути кристаллизации при ликвации рассмотрим на примере расплава состава a_2 (рис. 65). Кристаллизация этого расплава начинается с выделения кристаллов A, состав жидкой фазы при этом изменяется по продолжению прямой Aa_2. Как только точка состава жидкой фазы дойдет до левой ветви бинодальной кривой (точка m), однородный расплав расслаивается на две несмешивающиеся жидкости, состав первой из которых будет соответствовать точке m, а состав второй — точке n, т. е. точке противоположного конца проходящей через точку m конноды, лежащей на правой ветви бинодальной кривой. При дальнейшей кристаллизации компонента A состав первой жидкости будет изменяться по левой ветви бинодальной кривой от точки m в направлении точки m', а второй жидкости — по правой ветви от точки n к точке n'. Когда состав второй жидкости достигнет точки n' (она находится как точка пересечения правой ветви бинодальной кривой с продолжением прямой Aa_2), равновесная с ней первая жидкость, состав которой укажет противоположный конец конноды — точка m', исчезнет, полностью, закристаллизовавшись, т. е. ликвация прекратится. В дальнейшем путь кристаллизации оставшейся одной жидкости пойдет в соответствии с общим правилом определения первичного пути кристаллизации по прямой $n'p$.

4.2.8. Определение характера пограничных кривых

Для определения характера пограничной кривой (конгруэнтная или инконгруэнтная) на каком-либо ее участке необходимо в точках, ограничивающих этот участок, провести касательные в этой кривой. Если эти касательные пересекают соответствующую соединительную прямую, соединяющую точки состава твердых фаз, находящихся в равновесии вдоль этой пограничной кривой, то она будет на данном участке конгруэнтной, а если не пересекает — инконгруэнтной.

Следует отметить, что одна и та же пограничная кривая на разных участках может иметь разный характер.

На рис. 66 представлен тип трехкомпонентной диаграммы состояния с бинарным химическим соединением (AC), разлагающимся при нагревании в твердом состоянии, на которой иллюстрируется правило определения характера пограничных кривых. Пограничная кривая GE_1, вдоль которой в равновесии находятся соединения A и AC, на участке E_1n будет иметь конгруэнтный характер, поскольку все касательные, проведенные к кривой из любой точки этого участка, пересекают соответствующую этой кривой соединительную прямую A—AC (совпадающую в данном случае с участком стороны треугольника концентраций). На участке же nG пограничная кривая будет инконгруэнтной, поскольку касательные, проведенные к точкам этого участка, не будут пересекать соответствующую соединительную прямую A—AC.

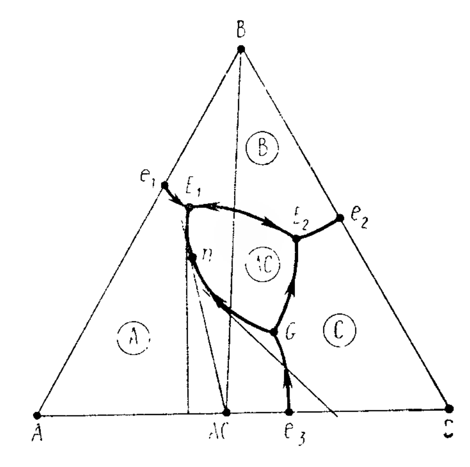


Рис. 66. Диаграмма состояния трехкомпонентной системы с двойным химическим соединением AC, разлагающимся при нагревании в твердом состоянии

Из рис. 66 видно, что точку n на пограничной кривой, разделяющую ее конгруэнтный и инконгруэнтный участки, можно найти, проведя к пограничной кривой касательную (AC—n) из конца соответствующей соединительной прямой, т. е. из точки AC, отвечающей составу одного из соединений, образующих данную соединительную прямую.

4.2.9. Определение характера процесса, происходящего при изменении температуры вдоль пограничных кривых

Как уже отмечалось, при движении фигуративной точки по конгруэнтной пограничной кривой при охлаждении расплава происходит физический процесс совместной кристаллизации двух фаз — кристаллов соединений, поля первичной кристаллизации которых разделяет эта пограничная кривая; при нагревании, наоборот, происходит одновременное плавление указанных соединений. Например (рис. 66), при понижении температуры на конгруэнтном участке E_1n пограничной кривой E_1G происходит совместная кристалли-

зация соединений А и АС, а при повышении температуры — плавление этих соединений.

На инконгруэнтных пограничных кривых при охлаждении расплава происходит химическая реакция взаимодействия жидкой фазы (ее состав определяют точки этой кривой) с одной из двух кристаллических фаз, поля первичной кристаллизации которых разделяет эта кривая, а именно, с ранее выпавшими кристаллами того соединения, точка состава которого лежит дальше от касательных, проведенных к этой кривой.

В результате этой реакции кристаллы реагирующего соединения полностью или частично исчезают, растворяясь в жидкости, а второе соединение, которое находится в равновесии вдоль этой пограничной кривой и точка состава которого находится ближе к указанным касательным, кристаллизуется из расплава. При нагревании процесс идет в обратном направлении.

Например (рис. 66), на инконгруэнтном участке nG пограничной кривой E_1G, на которой в равновесии с жидкой фазой находятся соединения А и АС, при охлаждении расплава происходит реакция взаимодействия с жидкой фазой соединения А (его точка состава лежит дальше от касательных, проведенных к этому участку кривой, по сравнению с точкой состава второго соединения АС). В результате этой реакции кристаллы соединения А полностью или частично исчезают, а кристаллы второго соединения АС выделяются из расплава. Указанную реакцию можно схематически изобразить следующим образом:

$$\text{A} + \text{Жидкая фаза} \rightarrow \text{AC}$$

При повышении температуры реакция пойдет в обратном направлении, т. е. кристаллы соединения АС будут разлагаться на жидкость и кристаллы А:

$$\text{AC} \rightarrow \text{A} + \text{Жидкая фаза}$$

4.2.10. Определение направления падения температуры на пограничных кривых (правило температурного максимума)

Температура на пограничной кривой всегда падает от точки пересечения этой пограничной кривой или ее продолжения с соответствующей этой пограничной кривой соединительной прямой или ее продолжением (эта точка на пограничной кривой является точкой температурного максимума).

На рис. 67 приведены возможные случаи взаимного расположения пограничной кривой mn и соответствующей ей соединительной прямой А—В: если пограничная кривая и соединительная прямая непосредственно пересекаются друг с другом (случай *а*), то температура падает в обе стороны от точки их пересечения s в направлениях, указанных стрелками; если же пограничная кривая и соединительная линии непосредственно не пересекаются, то, продолжив соединительную прямую до пограничной кривой (случай *б*), или пограничную кривую до соединительной прямой (случай *в*), или оба

указанных элемента строения (случай *г*), находят точку s, от которой по пограничной кривой будет падать температура, причем в последних двух случаях температура падает на всем протяжении пограничной кривой в одну сторону.

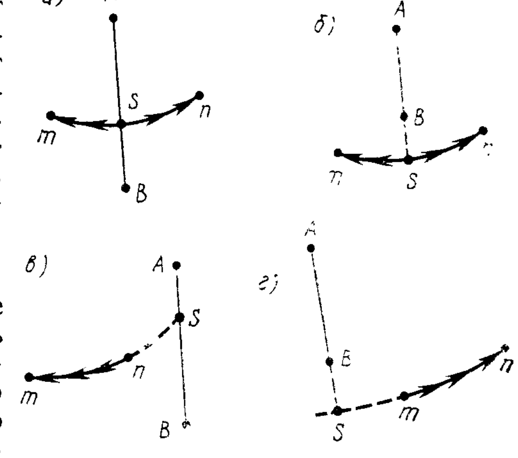


Рис. 67. Возможные случаи взаимного расположения пограничной кривой mn и соответствующей ей соединительной прямой АВ

4.2.11. Определение точки, в которой путь кристаллизации покидает инконгруэнтную пограничную кривую (точки окончания химической реакции на инкогруэнтной кривой)

Как уже указывалось, на инконгруэнтной пограничной кривой происходит химическая реакция, в результате которой одна из твердых фаз взаимодействует с расплавом и частично или полностью исчезает. Если реагирующая твердая фаза не полностью расходуется на реакцию, то это значит, что последняя происходит на всем протяжении пограничной кривой и путь кристаллизации с нее не сойдет; если же реагирующая твердая фаза полностью вступает в реакцию и исчезает, то это значит, что в какой-то точке пограничной кривой (соответствующей составу жидкой фазы в момент исчезновения реагирующей твердой фазы) путь кристаллизации ее покинет. Это следует из того, что на любой пограничной кривой в равновесии находятся две твердые фазы, и, если одна из них исчезает, фигуративная точка не может больше оставаться на этой кривой.

Чтобы определить, сойдет ли путь кристаллизации с инконгруэнтной пограничной кривой, а если сойдет, то в какой ее точке, необходимо соединить прямой линией точку состава исходного расплава с точкой состава того соединения, которое выделяется в результате реакции, и продолжить эту прямую в направлении указанной пограничной прямой. Если эта прямая не пересекает пограничную кривую, путь кристаллизации с нее не сойдет и будет продолжаться до ближайшей тройной точки. Если же эта прямая пересекает пограничную кривую, то в точке пересечения путь кристаллизации покинет пограничную кривую и пойдет по продолжению указанной прямой, пересекая поле первичной кристаллизации соединения, выделяющегося в результате реакции на этой пограничной кривой.

Например, для исходного расплава состава a_1 (рис. 68) на трехкомпонентной диаграмме состояния с тройным химическим соединением, плавящимся инконгруэнтно, путь кристаллизации, который можно условно изобразить следующей схемой: $a_1 \rightarrow f \rightarrow G_1 \rightarrow d \rightarrow E$, не

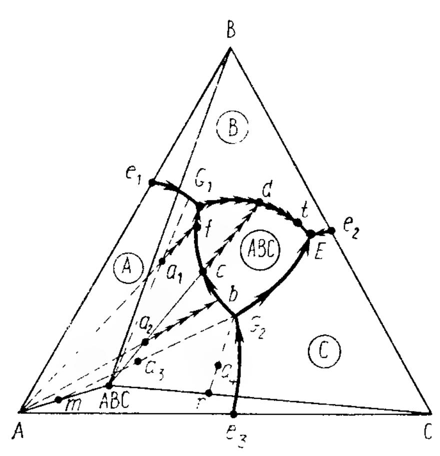


Рис. 68. Диаграмма состояния трехкомпонентной системы с тройным химическим соединением ABC, плавящимся инконгруэнтно

сойдет с инконгруэнтной кривой G_1G_2, поскольку продолжение прямой ABC—a_1, соединяющей точку состава исходного расплава a_1 и точку состава соединения ABC, кристаллизующегося в результате реакции: A+жидкая фаза→ABC, не пересекает указанную кривую. Для другого исходного расплава состава точки a_2 путь кристаллизации, который условно можно изобразить схемой: $a_2 \rightarrow b \rightarrow c \rightarrow d \rightarrow E$, сойдет с пограничной кривой G_1G_2 в точке c, поскольку в этой точке продолжение прямой ABC—a_2 пересекает эту пограничную кривую, и пойдет по продолжению cd этой прямой, пересекая поле первичной кристаллизации соединения ABC.

4.2.12. Определение характера процесса, происходящего в точке эвтектики

В точке эвтектики при отнятии от системы теплоты при постоянной температуре (система инвариантна), отвечающей этой точке, происходит физический процесс одновременной кристаллизации из жидкой фазы состава этой точки трех соединений, поля первичной кристаллизации которых сходятся в этой точке.

При нагревании, наоборот, происходит одновременное плавление указанных соединений. Например, в точке эвтектики E (см. рис. 68) при охлаждении происходит совместная кристаллизация соединений ABC, B и C, поля первичной кристаллизации которых сходятся в этой точке, а при нагревании кристаллы указанных соединений переходят в расплав.

4.2.13. Определение характера процесса, происходящего в точке двойного подъема

В точке двойного подъема при отнятии теплоты при постоянной температуре (система инвариантна), отвечающей этой точке, происходит химическая реакция взаимодействия жидкой фазы состава этой точки с одним из трех находящихся в равновесии с расплавом в этой точке кристаллических соединений. В результате этой реакции реагирующее соединение полностью или частично исчезает, а два других соединения кристаллизуются из расплава. С жидкостью взаимодействует то соединение, от поля первичной кристаллизации которого отходит единственная пограничная кривая с падающей от точки двойного подъема температурой, а два других соединения, находящихся в равновесии с жидкостью вдоль указанной пограничной кривой, кристаллизуются из расплава.

При нагревании процесс идет в обратном направлении.

Например, в точке двойного подъема G_1 (см. рис. 68) в равновесии с жидкостью находятся кристаллы соединений A, B и ABC. Единственная пограничная кривая с падающей от точки температурой — кривая G_1E — отходит от поля первичной кристаллизации соединения A, поэтому при охлаждении именно это соединение будет взаимодействовать с расплавом состава точки G_1 и полностью или частично исчезать, а кристаллы двух других соединений B и ABC будут выпадать из расплава. Схематически указанную реакцию можно изобразить следующим образом:

$$A + \text{Жидкая фаза} \rightarrow ABC + B$$

При нагревании процесс будет происходить в обратном направлении, т. е. кристаллы соединений ABC и B будут при постоянной температуре растворяться в жидкости и полностью или частично исчезать, а соединение A будет выкристаллизовываться из расплава.

Следует отметить, что поскольку точка двойного подъема (как и все другие тройные точки в трехкомпонентных диаграммах состояния) является инвариантной, все процессы в системе происходят в ней при постоянной температуре, и система не может перейти в другое состояние до тех пор, пока в результате указанной реакции не исчезнет минимум хотя бы одна фаза (могут одновременно исчезать две фазы). При этом в процессе охлаждения возможны следующие варианты: 1) исчезает одна жидкая фаза — при этом кристаллизация в точке двойного подъема закончится и конечными продуктами будут три кристаллические фазы, поля первичной кристаллизации которых сходятся в этой точке; 2) исчезает одна кристаллическая фаза — соединение, реагирующее с жидкостью, при этом кристаллизация при охлаждении продолжится дальше и путь кристаллизации уйдет из точки двойного подъема; 3) исчезают одновременно две фазы — жидкая и одна твердая (соединение, реагирующее с жидкостью) — при этом кристаллизация в точке двойного подъема закончится и конечными продуктами будут две кристаллические фазы, находящиеся в равновесии вдоль единственной пограничной кривой с падающей от точки двойного подъема температурой (этот частный случай имеет место, когда точка исходного состава попадает на соединительную прямую, соответствующую указанной пограничной кривой, т. е. в частную двойную систему).

4.2.14. Определение характера процесса, происходящего в точке двойного опускания

В точке двойного опускания при постоянной температуре, отвечающей этой точке, происходит химическая реакция взаимодействия жидкой фазы состава этой точки с двумя из трех кристаллических соединений, находящихся в равновесии в этой точке, в результате чего эти реагирующие соединения полностью или частично исчезают, а третье соединение кристаллизуется из расплава. С жидкостью взаимодействуют те два соединения, которые находятся в равновесии с жидкостью вдоль единственной пограничной кривой с падающей к точке двойного опускания

температурой, а выделяется из расплава то соединение, поле первичной кристаллизации которого граничит с двумя пограничными кривыми с падающей от точки двойного опускания температурой. При нагревании процесс идет в обратном направлении.

Например, в точке двойного опускания G_2 (см. рис. 68) в равновесии с жидкостью находятся кристаллы соединений А, С и АВС. Единственной пограничной кривой с падающей к точке температурой является кривая e_3G_2. Вдоль нее в равновесии с жидкостью находятся соединения А и С, поэтому именно эти соединения будут при охлаждении взаимодействовать с жидкостью состава этой точки и полностью или частично исчезать, в результате чего из расплава будет кристаллизоваться соединение АВС, поле первичной кристаллизации которого G_2—G_1—E граничит с двумя пограничными кривыми G_2G_1 и G_2E с падающей от точки двойного опускания температурой. Схематически указанную реакцию можно изобразить следующим образом:

$$A + C + \text{Жидкая фаза} \rightarrow ABC$$

При нагревании процесс будет идти в обратном направлении, т. е. кристаллы соединения АВС будут при постоянной температуре растворяться и исчезать, а соединения А и С будут выкристаллизовываться из расплава.

Так же как и в точке двойного подъема, в инвариантной точке двойного опускания минимум хотя бы одна фаза, а иногда две и даже три фазы должны обязательно исчезнуть, прежде чем система перейдет в новое состояние равновесия. При этом в процессе охлаждения возможны следующие варианты: 1) исчезает одна жидкая фаза — при этом кристаллизация в точке двойного опускания закончится и конечными продуктами будут три кристаллические фазы — соединения, поля первичной кристаллизации которых сходятся в этой точке; 2) полностью исчезает одна из двух реагирующих с жидкостью кристаллических фаз — при этом путь кристаллизации продолжится дальше и уйдет из точки двойного опускания по одной из двух пограничных кривых с падающей от точки температурой; 3) исчезают одновременно и полностью две фазы — жидкая и одна из реагирующих с ней твердых фаз — при этом кристаллизация в точке двойного опускания заканчивается и конечными продуктами будут две оставшиеся кристаллические фазы (этот частный случай имеет место, когда точка состава исходного расплава попадает на соединительную прямую, т. е. в частную двойную систему, причем конечными продуктами кристаллизации будут именно те соединения, точки состава которых соединяет эта соединительная прямая); 4) исчезают одновременно и полностью три фазы (жидкая и реагирующие с ней две твердые фазы) — кристаллизация в точке двойного опускания заканчивается и конечным продуктом будет одна кристаллическая фаза — соединение, поле первичной кристаллизации которого граничит с двумя пограничными кривыми с падающей от точки температурой (это имеет место, когда точка состава исходного расплава точно соответствует составу тройного соединения в данной системе).

4.2.15. Определение дальнейшего пути кристаллизации из точки двойного опускания

Если кристаллизация в точке двойного опускания не заканчивается, то в общем случае дальнейший путь кристаллизации при охлаждении системы может продолжиться по одной из двух пограничных кривых с падающей от точки температурой (соответственно этому полностью исчезает одна из реагирующих с жидкостью твердых фаз). Дальнейший путь кристаллизации определяется следующим образом.

Сначала находят две соединительные прямые, соответствующие двум пограничным кривым с падающей от точки двойного опускания температурой. Затем соединяют прямой линией точку двойного опускания и точку состава исходного расплава и определяют, какую из двух указанных соединительных прямых пересекает продолжение этой прямой. Дальнейший путь кристаллизации пойдет по той пограничной кривой, которой соответствует именно эта соединительная прямая, т. е. по той пограничной кривой, вдоль которой в равновесии находятся соединения, точки составов которых соединяет эта прямая.

Например (см. рис. 68), предположим, что путь кристаллизации исходного расплава a_3 дошел до точки двойного опускания G_2 и должен продолжиться дальше по одной из двух пограничных кривых (G_2G_1 или G_2E) с падающей от точки температурой. Находим две соединительные прямые, соответствующие этим пограничным кривым: кривой G_2G_1 соответствует соединительная прямая А—АВС, а кривой G_2E — прямая АВС—С. Соединяем прямой линией точку двойного опускания G_2 с точкой состава исходного расплава — a_3, продолжаем эту линию и находим, что она пересекает (в точке m) соединительную прямую А—АВС, соединяющую точки составов соединений А и АВС. Отсюда следует, что дальнейший путь кристаллизации из точки двойного опускания пойдет по пограничной кривой G_2G_1, вдоль которой в равновесии находятся именно эти соединения, т. е. в результате реакции в точке двойного опускания полностью исчезнет соединение С, а соединение А частично останется. Если же исходный расплав соответствует точке a_4, то путь кристаллизации из точки двойного опускания G_2 пойдет по пограничной кривой G_2E, так как продолжение прямой линии, соединяющей точки G_2 и a_4, пересекает (в точке n) соединительную прямую АВС—С.

4.3. СИСТЕМА Na_2O—CaO—SiO_2

На рис. 69 представлена диаграмма состояния исследованной части трехкомпонентной системы Na_2O—CaO—SiO_2 по Г. Морею и Н. Боуэну, которая в высокощелочной области ограничена соединением $Na_2O \cdot SiO_2$, а в высокоизвестковой — $CaO \cdot SiO_2$.

В этой части системы кроме уже рассмотренных бинарных соединений в частных системах Na_2O—SiO_2 и CaO—SiO_2 существуют три тройных соединения: $Na_2O \cdot 2CaO \cdot 3SiO_2$ (1 : 2 : 3), $2Na_2O \cdot CaO \cdot 3SiO_2$ (2 : 1 : 3) и $Na_2O \cdot 3CaO \cdot 6SiO_2$ (1 : 3 : 6) [в скобках указано сокращенное обозначение тройных соединений, принятое в этой системе, при котором на первом месте ставится количество вещества (молей) щелочного, на втором — щелочно-земельного ок-

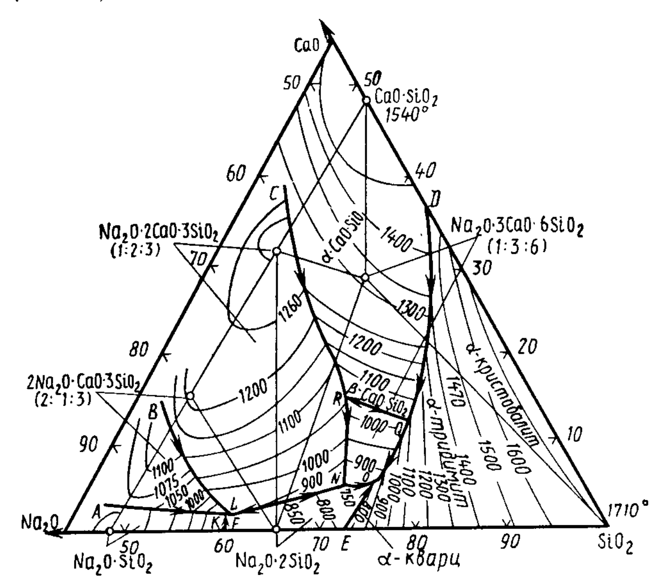


Рис. 69. Диаграмма состояния системы Na_2O — CaO — SiO_2

сида и на третьем месте — кремнезема в данном соединении]. Кроме указанных в системе Na_2O—CaO—SiO_2 отмечаются и другие тройные соединения, в частности $2Na_2O \cdot 8CaO \cdot 5SiO_2$ и $2Na_2O \cdot 4CaO \cdot 3SiO_2$, (эти составы, по некоторым данным, представляют собой твердые растворы щелочных силикатов в ортосиликате кальция), а также $Na_2O \cdot CaO \cdot SiO_2$, $4Na_2O \cdot 3CaO \cdot 5SiO_2$, $Na_2O \cdot 2CaO \cdot 2SiO_2$. Составы этих соединений, поля первичной кристаллизации которых с достаточной степенью точности не определены, лежат за пределами представленной на рис. 69 части системы.

Богатое кремнеземом тройное соединение девитрит $Na_2O \cdot 3CaO \cdot 6SiO_2$ плавится инконгруэнтно при 1047°C, разлагаясь на кристаллы β-$CaO \cdot SiO_2$ и расплав. Девитрит в виде шарообразных кристаллических сростков (сферолитов) или тонких игольчатых или призматических кристаллов часто выкристаллизовывается в качестве одной из фаз при расстекловывании (девитрификации) обычных стекол. В поле девитрита (в его верхней части) располагаются составы стекол, наиболее стойких к действию воды и щелочных растворов.

Соединение $2Na_2O \cdot CaO \cdot 3SiO_2$ также плавится инконгруэнтно, разлагаясь при 1140°C на кристаллы $Na_2O \cdot 2CaO \cdot 3SiO_2$ и жидкость. Соединение $Na_2O \cdot 2CaO \cdot 3SiO_2$ плавится при 1284°C без разложения.

Составы в рассматриваемой части системы Na_2O—CaO—SiO_2 характеризуются сравнительной легкоплавкостью. Так, например, все составы, попадающие в элементарный треугольник $Na_2O \cdot 2SiO_2$—$Na_2O \cdot 3CaO \cdot 6SiO_2$—$SiO_2$, начинают плавиться при 725°C (эвтектика состава *O* на диаграмме состояния, рис. 69).

Система Na_2O—CaO—SiO_2 имеет важное значение для технологии производства известково-натриевых силикатных стекол. Она включает в себя составы некоторых промышленных стекол (оконного, посудного, бутылочного, тарного и пр.), в которых SiO_2, Na_2O и CaO являются главными компонентами.

Как и любая другая диаграмма состояния, диаграмма системы Na_2O—CaO—SiO_2 выражает только равновесные состояния, к которым, как известно, стекло не относится. Тем не менее знание диаграммы состояния этой системы необходимо в стеклоделии как с теоретической, так и чисто практической точек зрения. В технологии изготовления промышленных стекол знание диаграмм состояния соответствующих систем необходимо для борьбы с одним из весьма распространенных дефектов или, как их иногда называют, пороков стекла — камней кристаллизации или расстекловывания, которые представляют собой кристаллические включения в стекле, нарушающие его физическую и химическую однородность. При кристаллизации известково-натриевых силикатных стекол образуются кристаллические фазы, существующие именно в системе Na_2O—CaO—SiO_2. В обычных промышленных стеклах при расстекловывании образуются наиболее часто тридимит, кристобалит, волластонит, псевдоволластонит, девитрит.

Основной причиной кристаллизации стекол являются неправильно выбранный, склонный к кристаллизации состав и нарушения температурного режима варки и выработки стекла. Борьба со склонностью стекол к кристаллизации требует знания природы выпадающей при кристаллизации фазы, температурных пределов, внутри которых стекло может закристаллизоваться (в частности, температуры начала кристаллизации), и скорости кристаллизации. Диаграмма состояния позволяет не только точно ответить по крайней мере на два первых вопроса, но и сделать определенные качественные выводы относительно скорости кристаллизации. Известно, в частности, что стекла, соответствующие по составу определенным химическим соединениям, имеют наибольшую скорость кристаллизации. Составы, образующие при кристаллизации твердую фазу, отличающуюся от состава исходного стекла, будут кристаллизоваться медленнее. Наиболее трудно при прочих равных условиях кристаллизуются эвтектические составы.

4.4. СИСТЕМА $CaO—Al_2O_3—SiO_2$

Система $CaO—Al_2O_3—SiO_2$ была впервые детально исследована Г. Ранкиным и Ф. Райтом. В дальнейшем в предложенную ими диаграмму состояния этой системы были внесены некоторые уточнения и изменения. Уточненная диаграмма состояния системы $CaO—Al_2O_3—SiO_2$, по Э. Осборну и М. Муану, представлена на рис. 70. В системе $CaO—Al_2O_3—SiO_2$ существует много химических соединений, в том числе несколько бинарных и два тройных.

Бинарные соединения представлены силикатами кальция — $3CaO \cdot SiO_2$, $2CaO \cdot SiO_2$, $3CaO \cdot 2SiO_2$ и $CaO \cdot SiO_2$, алюмосиликатом

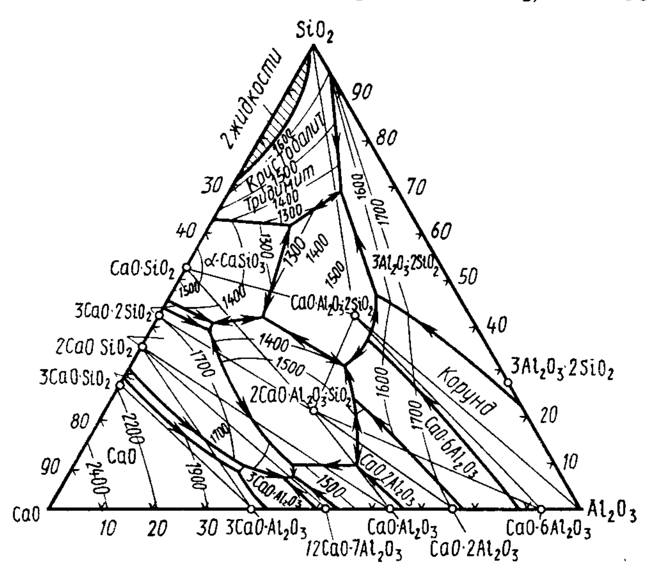


Рис. 70. Диаграмма состояния системы $CaO — Al_2O_3 — SiO_2$

$3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$, которые рассматривались ранее при описании двойных систем $CaO—SiO_2$ и $Al_2O_3—SiO_2$, и алюминатами кальция — $3CaO \cdot Al_2O_3$ (плавится инконгруэнтно при 1535°C), $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ (по некоторым данным, это соединение имеет состав, выражаемый формулой $5CaO \cdot 3Al_2O_3$) (плавится конгруэнтно при 1455°), $CaO \cdot Al_2O_3$ (плавится конгруэнтно при 1600°C), $CaO \cdot 2Al_2O_3$ (ранее приписывалась формула $3CaO \cdot 5Al_2O_3$) (плавится конгруэнтно при 1730°C, однако существуют данные и об инконгруэнтном плавлении этого соединения при 1765°C) и $CaO \cdot 6Al_2O_3$ (плавится инконгруэнтно при 1850°C).

Тройные соединения в этой системе представлены **анортитом** (известковым полевым шпатом) $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ и **геленитом** $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$. Оба эти соединения плавятся без разложения: первое при 1550 и второе при 1590°C. Существуют данные о трех

полиморфных модификациях анортита — триклинной, ромбической и гексагональной, причем гексагональный анортит стабилен до 300°C, при которой он переходит в триклинный анортит, стабильный вплоть до температуры плавления (1550°C), а ромбический анортит метастабилен при всех температурах. По другим данным, стабильной является только триклинная форма анортита, а ромбическая и гексагональные формы — метастабильны. Анортит широко распространен в природе преимущественно в виде непрерывных твердых растворов с альбитом $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$, называемых *плагиоклазами* и относящихся к одним из главных породообразующих минералов.

Геленит не имеет полиморфных разновидностей. Этот минерал встречается в природе обычно в виде неограниченных твердых растворов с окерманитом $2CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$, называемых *мелилитами*.

Следует отметить, что в рассматриваемой системе при высоких давлениях существуют еще два тройных соединения — $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3SiO_2$ (*гроссуляр*) и пироксен состава $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$, которые при обычном давлении не имеют на диаграмме областей стабильного существования и на диаграмме (рис. 70) не представлены.

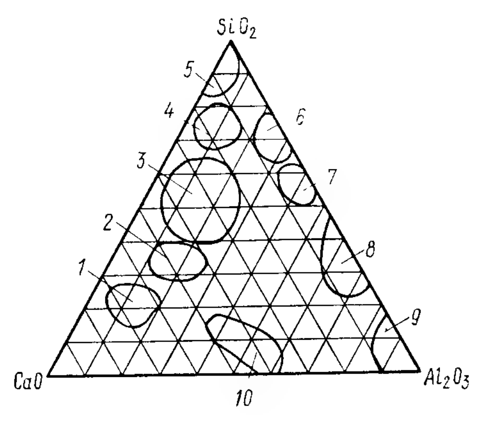


Рис. 71. Области составов технических продуктов в системе $CaO — Al_2O_3 — SiO_2$:

1 — портландцемент; *2* — основные шлаки; *3* — кислые шлаки; *4* — стекло; *5* — динасовые огнеупоры; *6* — фарфор; *7* — шамотные огнеупоры; *8* — муллитовые огнеупоры; *9* — корунд; *10* — глиноземистый цемент

Система $CaO—Al_2O_3—SiO_2$ играет важную роль в технологии получения портландцемента, глиноземистого цемента, динасовых, шамотных и высокоглиноземистых огнеупоров, стекла, тонкой керамики, в изучении процессов образования и свойств кислых и основных доменных шлаков и пр. На рис. 71 представлен треугольник составов этой системы, на котором выделены области, соответствующие применяемым в технике составам различных технических продуктов.

4.5. СИСТЕМА $MgO—Al_2O_3—SiO_2$

Современный вид трехкомпонентной диаграммы состояния $MgO—Al_2O_3—SiO_2$, предложенный Э. Осборном и А. Муаном на основании обобщения имеющихся данных исследования этой системы, представлен на рис. 72.

В системе кроме уже рассмотренных бинарных соединений — силикатов магния ($2MgO \cdot SiO_2$, $MgO \cdot SiO_2$) и алюминия ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) существует еще одно бинарное соединение — магнезиальная, или благородная, шпинель $MgO \cdot Al_2O_3$, имеющее большое значение в технологии керамики и огнеупоров. Шпинель плавится конгруэнтно при 2135°C. В некоторых работах

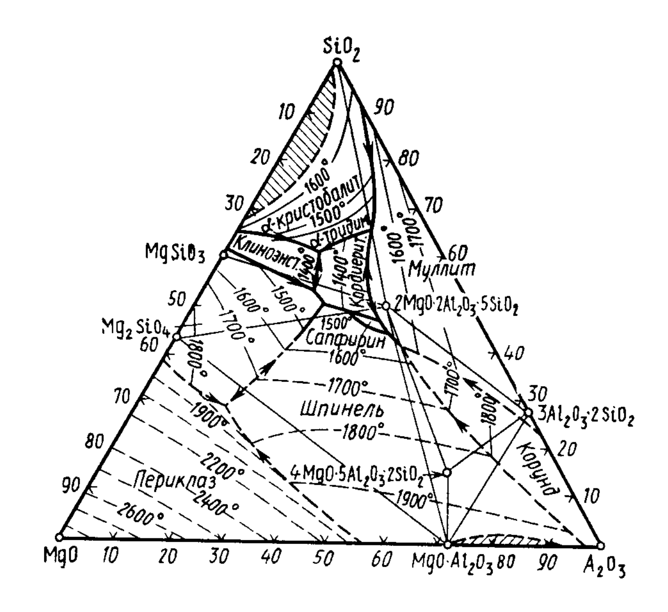


Рис. 72. Диаграмма состояния системы $MgO — Al_2O_3 — SiO_2$

было установлено, что именно шпинель является первичным продуктом твердофазовых реакций в системе $MgO—Al_2O_3—SiO_2$ при различном соотношении исходных оксидов, что объясняется наибольшей скоростью ее образования.

Тройные соединения в этой системе представлены кордиеритом $2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$ и сапфирином $4MgO \cdot 5Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$.

Кордиерит плавится инконгруэнтно при 1540°C, разлагаясь на жидкость и кристаллы муллита. Кордиерит отличается сложным и до конца не изученным полиморфизмом, образуя несколько полиморфных форм и промежуточных фаз, кроме того, для него характерно образование областей однородности (твердых растворов). Иногда все эти разновидности называют кордиеритоподобными фазами.

Есть данные о существовании следующих кордиеритоподобных фаз.

1. Высокотемпературный гексагональный α-кордиерит (индиалитовая фаза — по названию структурно сходного с искусственным α-кордиеритом природным минералом индиалитом, имеющим состав кордиерита). α-Кордиерит представляет собой неупорядоченную фазу, в структуре которой Al^{3+}, замещающий Si^{4+} в тетраэдрических группах SiO_4^{4-}, распределен статистически. α-Кордиерит образуется при высокотемпературной (1000...1300°C) быстрой кристаллизации стекол состава кордиерита или близкого к нему и рассматривается как метастабильная кордиеритоподобная фаза, поскольку при термообработке в широком интервале температур через серию промежуточных соединений превращается в β-кордиерит.

2. Низкотемпературный ромбический β-кордиерит — упорядоченная и в широком интервале температур более стабильная, чем α-кордиерит, разновидность кордиерита. Получается низкотемпературной (ниже 950°C) длительной кристаллизацией стекол кордиеритового состава.

3. Осумилитовая гексагональная фаза (имеет сходство с минералом осумилитом) представляет собой кордиеритоподобную метастабильную фазу, образующуюся при кристаллизации стекол, содержащих несколько больше кремнезема, чем в кордиерите.

4. Петалитовая фаза (в структурном отношении сходна с минералом петалитом $Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 8Si_2O$) — кордиеритоподобная метастабильная разновидность, образующаяся при кристаллизации стекол, богатых оксидами магния и кремния.

5. μ-Кордиерит — неустойчивая кордиеритоподобная фаза с переменным составом от 2:2:5 до 1:1:3 ($MgO:Al_2O_3:SiO_2$), сходная по структуре со сподуменом $Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$.

Кордиеритоподобные фазы могут существовать в виде твердых растворов. По некоторым данным, изоморфные замещения в кордиерите могут происходить, например, по следующим схемам:

$$Mg^{2+} + Si^{4+} = 2Al^{3+} \quad и \quad 2Al^{3+} + Mg^{2+} = 2Si^{4+}$$

В результате таких замещений могут возникать кордиеритоподобные твердые растворы с избытком или недостатком кремнезема или глинозема. Следует отметить склонность соединений рассматриваемой системы к образованию твердых растворов, которые, например, были обнаружены в частных системах $2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2—MgO \cdot SiO_2$, $MgO \cdot Al_2O_3—2MgO \cdot SiO_2$, $MgO—2MgO \cdot SiO_2$ и т. д. Метастабильные кварцеподобные твердые растворы со структурой высокотемпературного α-кварца обнаружены между SiO_2 и $MgO \cdot Al_2O_3$.

Фазовые соотношения между различными разновидностями кордиерита осложняются образованием промежуточных фаз с различной степенью упорядоченности. Температурные области стабильного или метастабильного существования отдельных кордиеритоподобных фаз могут изменяться в зависимости от их состава. Н. А. Торопов установил, что гексагональный α-кордиерит после длительной выдержки при температуре 1400°C переходит в ромбический β-кор-

диерит, устойчивый до 1440°C. При 1460°C происходит обратный переход β-кордиерита в высокотемпературную α-форму. Поскольку этот переход обратим, можно предположить, что α-кордиерит имеет при высоких температурах область стабильного существования.

Вторым обозначенным на диаграмме состояния системы $MgO—Al_2O_3—SiO_2$ тройным соединением является с а п ф и р и н $4MgO \cdot 5Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ (предлагаются и другие формулы сапфирина с несколько иным соотношением оксидов). Это соединение плавится инконгруэнтно при 1475°C, разлагаясь на жидкость и шпинель.

Известно и еще несколько алюмосиликатов магния, хотя ни один из них не может при нормальном давлении существовать стабильно в контакте с расплавами данной системы. К таким соединениям принадлежит, в частности, встречающийся в природе пироп $3MgO \cdot Al_2O_3 \cdot 3SiO_2$, относящийся к группе гранатов. Пироп был синтезирован при повышенном давлении — $(6 \div 12) \cdot 10^3$ МПа и температуре 1500 ± 150°C.

Система $MgO—Al_2O_3—SiO_2$ имеет значение для технологии получения различных огнеупоров (периклазовых, шпинелевых, корундовых, форстеритовых), специальных керамических изделий (кордиеритовых, стеатитовых), стеклокристаллических материалов и, в частности, имеет особое значение для получения керамических и стеклокристаллических материалов с исключительно низким и даже отрицательным коэффициентом термического расширения на основе кордиерита.

4.6. СИСТЕМА $CaO—MgO — SiO_2$

На рис. 73 приведена диаграмма состояния системы $CaO — MgO — SiO_2$ по Э. Осборну и А. Муану.

Система кроме уже рассмотренных бинарных соединений, представленных силикатами магния и кальция, включает четыре тройных соединения — м о н т и ч е л л и т, м е р в и н и т, о к е р м а н и т и д и о п с и д.

Монтичеллит $CaO \cdot MgO \cdot SiO_2$ является соединением, плавящимся инконгруэнтно при 1485°C с разложением на жидкость и периклаз MgO. Имеет островную структуру оливинового типа, сходную со структурой γ-$2CaO \cdot SiO_2$ и форстерита. Встречается в природе в виде минерала того же названия, из технических продуктов встречается в основных доменных и мартеновских шлаках, в составе связок магнезиальных огнеупоров.

Мервинит $3CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$ — соединение, плавящееся инконгруэнтно при 1575°C, разлагаясь на жидкость, $2CaO \cdot SiO_2$ и, по некоторым данным, MgO. По структуре напоминает α'-$2CaO \cdot SiO_2$ и оптически трудно отличим от него. Существовало даже предположение, что мервинит — одна из форм α'-$2CaO \cdot SiO_2$, стабилизированная частичным замещением Ca^{2+} на Mg^{2+}. Однако результаты многочисленных исследований показали, что мервинит имеет определенный состав индивидуального химического соединения.

Известен как природный минерал и встречается в некоторых технических продуктах в частности в различных шлаках, доломитовых огнеупорах и т. д.

Окерманит $2CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$ — соединение, плавящееся конгруэнтно при 1454°C. Его устойчивость при повышенных температурах и нормальном давлении была предметом дискуссий. В. В. Лапин и И. П. Соловова нашли, что при нормальном давлении и длительной выдержке в интервале температур 1200 ... 1350°C окерманит частично разлагается с появлением внутри его кристаллов зерен

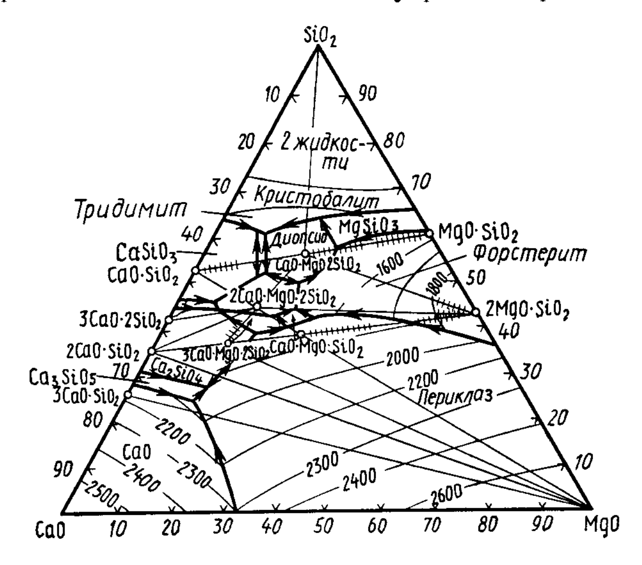


Рис. 73. Диаграмма состояния системы $CaO — MgO — SiO_2$

новых фаз ($2CaO \cdot SiO_2$, мервинита и др.). По другим данным, окерманит полностью стабилен, а его наблюдаемое разложение обусловлено присутствием примесей. Окерманит встречается в природе и в некоторых технических продуктах, в основном в доменных шлаках и некоторых шлаках цветной металлургии.

Диопсид $CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$ плавится конгруэнтно при 1390°C. В природе распространен как минерал пироксеновой группы в виде твердых растворов с $MgO \cdot SiO_2$, играющих важную роль в конституции обычных силикатных породообразующих минералов — пироксенов.

Характерная особенность системы $CaO—MgO—SiO_2$ — образование между многими соединениями твердых растворов (на диаграмме они условно обозначены штрихами на соединительных линиях между точками составов соединений, образующих твердые растворы). В частности, монтичеллит образует широкую (но ограниченную) серию твердых растворов с форстеритом, а последний —

Таблица 18. Кристаллические фазы трехкомпонентных силикатных систем

Соединение	Минерал	Габитус кристаллов	Спайность	Показатели светопреломления			Угол оптических осей $2V°$	Оптический знак	Плотность, $\times 10^3$ кг/м³
				n_g	n_m	n_p			
$Na_2O \cdot 3CaO \cdot 6SiO_2$	Девитрит	Игольчатые кристаллы, сферолиты		1,579	1,570	1,564	75	(+)	2,73
$2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$	Геленит	Короткопризматические, прямоугольные или квадратные кристаллы	Хорошая по (001)	1,669	—	1,658	—	(—)	3,04
$CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$	Анортит (стабильная триклинная форма)	Таблицы, бруски	Совершенная по (001) и по (010)	1,589	1,583	1,576	77	(—)	2,77
$2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$	Кордиерит	Короткопризматические кристаллы	Неясная по (010)	1,545	1,543	1,538	40 ... 80	(—)	2,6
$CaO \cdot MgO \cdot SiO_2$	Монтичеллит	Призмы и зерна	Несовершенная по (010)	1,653	1,646	1,639	85	(+)	3,04
$CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$	Диопсид	Короткопризматические кристаллы	Ясная по (110)	1,694	1,671	1,664	60	(+)	3,22
$2CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$	Окерманит	Призмы и таблицы	По пинакоиду	1,639	—	1,632	—	(+)	2,95
$3CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$	Мервинит	Таблитчатые кристаллы, полисинтетические двойники	Совершенная по (010)	1,724	1,712	1,706	66 ... 73	(+)	3,15

твердые растворы с диопсидом. Ограниченные твердые растворы существуют между окерманитом, с одной стороны, и мервинитом, ранкинитом $3CaO \cdot 2SiO_2$, форстеритом и ортосиликатом кальция — с другой (в последнем случае растворимость, возможно, весьма незначительна). Диопсид образует твердые растворы с волластонитом $CaO \cdot SiO_2$. Не обнаружены твердые растворы между монтичеллитом и мервинитом, окерманитом и волластонитом, монтичеллитом и ортосиликатом кальция.

Система $CaO—MgO—SiO_2$ имеет существенное значение для многих технических силикатных продуктов: доломитовых огнеупоров, магнезиальных портландцементов, магнезиальных керамических масс, металлургических шлаков, стеклокристаллических материалов и т. д.

Характеристика основных кристаллических фаз трехкомпонентных силикатных систем приведена в табл. 18.

Контрольные вопросы

1. Из каких основных элементов строения состоит плоскостное изображение диаграммы состояния трехкомпонентной системы и что показывает геометрическое место точек, образующих эти элементы строения?

2. Как определить характер пограничных кривых на диаграммах состояния трехкомпонентных систем и чем отличаются конгруэнтные и инконгруэнтные пограничные кривые по характеру процесса, происходящего вдоль них при изменении температуры? Почему путь кристаллизации с инконгруэнтной кривой может сойти, а с конгруэнтных никогда не сходит?

3. Какие типы тройных точек существуют на диаграммах состояния трехкомпонентных систем и чем они отличаются по характеру происходящих в них процессов? В каких из этих точек и почему кристаллизация всегда заканчивается, а в каких может продолжаться дальше?

4. Определите вариантность системы в точках a_1, c и G_1 на диаграмме состояния системы А—В—С (см. рис. 68) и объясните, что определяет это значение вариантности с точки зрения учения о фазовых равновесиях.

5. Опишите характер поведения при нагревании всех тройных соединений в системах $Na_2O — CaO — SiO_2$, $CaO — Al_2O_3 — SiO_2$, $MgO — Al_2O_3—SiO_2$ и $CaO — —MgO — SiO_2$ (см. рис. 69, 70, 72 и 73). Составы каких технических продуктов попадают в указанные системы?

6. Определите последовательность фазовых изменений при охлаждении расплава в системе $MgO — Al_2O_3 — SiO_2$ (см. рис. 72), точка состава которого находится в элементарном треугольнике $MgO \cdot Al_2O_3 — 4MgO \cdot 5Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 — 2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$ на изотерме 1800°С.

ГЛАВА 5

ПРАВИЛО РЫЧАГА И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ КОЛИЧЕСТВЕННЫХ РАСЧЕТОВ В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ

5.1. ФОРМУЛИРОВКА ПРАВИЛА РЫЧАГА

Диаграммы состояния позволяют не только качественно определить последовательность фазовых превращений при изменении параметров системы, но и производить количественные расчеты содержания фаз в многокомпонентных системах. В основе этих расчетов лежит так называемое правило рычага, которое в общем виде формулируется следующим образом:



Рис. 74. Определение количественного соотношения фаз по правилу рычага

если одна фаза при изменении параметров системы разлагается на две другие фазы, то количественное соотношение образующихси фаз будет обратно пропорцнональным длинам отрезков от точки состава исходной фазы до точек составов образующихся фаз.

При этом следует иметь в виду, что точки составов всех трех фаз на диаграмме состояния лежат на одной прямой линии, причем точки составов образующихся фаз всегда располагаются по обе (а не по одну) стороны от точки состава исходной фазы.

Предположим, что фаза, состав которой выражается точкой M (рис. 74), разлагается на две фазы, составы которых выражаются точками k и n (например, при охлаждении жидкой фазы состава M происходит ее частичная кристаллизация, в результате чего жидкость разлагается на кристаллическую фазу состава k и жидкую фазу состава n). Как уже указывалось, все три точки M, k и n лежат на одной прямой, причем точки k и n располагаются по обе стороны от точки M. В соответствии с правилом рычага количественное соотношение фаз k и n будет обратно пропорциональным длинам отрезков Mn и Mk от точки состава исходной фазы M до точек состава образующихся фаз k и n, причем обратную пропорциональность следует понимать в том смысле, что длина отрезка Mk (прилегающего своим концом к точке k) будет характеризовать

содержание фазы состава n и, наоборот, длина отрезка Mn (прилегающего своим концом к точке n) будет определять содержание фазы состава k. Таким образом, можно написать следующее соотношение:

$$\frac{\text{содержание фазы } k}{\text{содержание фазы } n} = \frac{\text{длина отрезка } Mn}{\text{длина отрезка } Mk}.$$

Поскольку $Mk + Mn = kn$, количественное содержание фаз, выраженное в процентах, можно найти из следующих выражений:

$$\text{содержание } k = \frac{Mn}{kn}\,100\%; \quad \text{содержание } n = \frac{Mk}{kn}\,100\%,$$

где Mn, Mk и kn — длины соответствующих отрезков, мм или см.

5.2. ПРИМЕНЕНИЕ ПРАВИЛА РЫЧАГА В ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ

Для двухкомпонентных систем применение правила рычага сводится к рассмотрению соответствующих коннод, концы которых показывают точки составов фаз, находящихся в равновесии, причем сама коннода вертикалью исходного состава делится на два отрезка, длины которых (в обратной пропорциональности) характеризуют количества равновесных фаз. Предположим, что исходный расплав состава M' (рис. 75) охлажден до температуры t. При этой температуре в равновесии находятся жидкая фаза, состав которой выражается точкой n, и твердая фаза (кристаллы соединения АВ), состав которой выражается точкой k, лежащей на вертикали состава соединения АВ. Исходный состав можно выразить точкой M, лежащей на пересечении конноды nk с вертикалью исходного состава $M'm$ (составы M' и M одинаковы). По правилу рычага содержание при температуре t жидкой фазы (точка n) и кристаллической фазы АВ (точка k) определится из выражений:

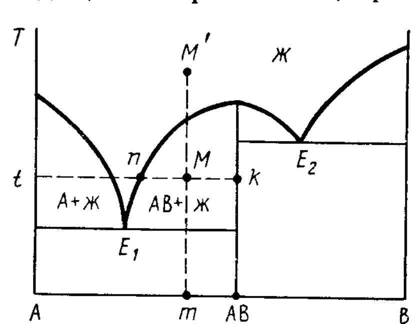


Рис. 75. Применение правила рычага в двухкомпонентных диаграммах состояния

$$\text{содержание жидкой фазы } n = \frac{Mk}{nk}\,100\%;$$

$$\text{содержание кристаллов АВ} = \frac{Mn}{nk}\,100\%.$$

5.3. ПРИМЕНЕНИЕ ПРАВИЛА РЫЧАГА В ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ

В трехкомпонентных диаграммах состояния возможны три типа задач с использованием правила рычага.

5.3.1. Определение количественного содержания фаз, образовавшихся за весь путь кристаллизации, при наличии в системе жидкой и одной твердой фазы

Это имеет место, когда точка состава жидкой фазы находится в поле первичной кристаллизации какого-либо соединения. Пусть расплав состава M охлажден до температуры t_2 (рис. 76). При этой температуре в равновесии будет находиться жидкая фаза состава m и кристаллы АС, выделившиеся в процессе охлаждения исходного расплава. В соответствии с правилом рычага содержание этих фаз за весь путь кристаллизации (от температуры t_1 до t_2) определится из выражений:

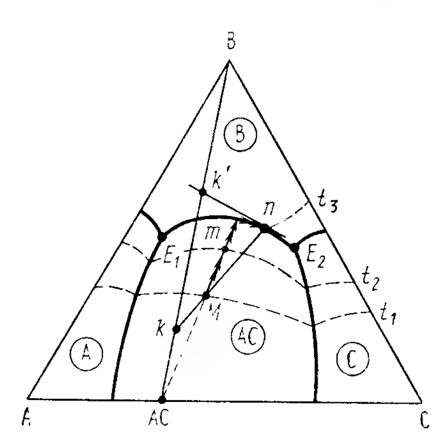


Рис. 76. Применение правила рычага в трехкомпонентных диаграммах состояния

$$\text{содержание жидкой фазы } m = \frac{M - AC}{AC - m} 100\%;$$

$$\text{содержание кристаллов AC} = \frac{Mm}{AC - m} 100\%.$$

5.3.2. Определение количественного содержания фаз, образовавшихся за весь путь кристаллизации при наличии в системе жидкой и двух твердых фаз

Это соответствует случаю, когда точка состава жидкой фазы находится на пограничной кривой. Пусть кристаллизация того же расплава состава M продолжалась до температуры t_3 (рис. 76). При этой температуре в равновесии находятся три фазы: жидкая состава точки n, лежащей на пограничной кривой, и две твердые — кристаллы В и АС. Задача определения их содержания за весь путь кристаллизации от температуры t_1 до t_3 распадается на две части. Сначала определяется содержание жидкой и всей твердой фазы (суммарное содержание кристаллов В+АС), а затем — содержание кристаллов В и АС в отдельности в общей массе твердой фазы (после чего можно рассчитать процентное содержание каждой фазы в отдельности по отношению к общей массе всего вещества).

Для решения указанных задач соединяем прямой точку состава жидкой фазы n с точкой исходного расплава M и продолжаем эту прямую до пересечения с соединительной линией АС—В, соответствующей пограничной кривой E_1E_2, на которой в равновесии с жидкой фазой находятся кристаллы В и АС. Точка пересечения k, лежащая на соединительной прямой АС—В, будет характеризовать суммарный состав твердой фазы (В+АС) и разделит эту соединительную прямую на два отрезка (АС—k и k—В), длины которых будут определять содержание в твердой фазе соответственно кристаллов В и АС (пропорциональность обратная). Таким образом, содержание определяемых фаз находится из следующих выражений:

$$\text{содержание жидкой фазы } n = \frac{Mk}{kn} 100\%;$$

$$\text{суммарное содержание твердой фазы (B + AC)} = \frac{Mn}{kn} 100\%;$$

$$\text{содержание AC в твердой фазе} = \frac{k - B}{AC - B} 100\%;$$

$$\text{содержание B в твердой фазе} = \frac{k - AC}{AC - B} 100\%.$$

5.3.3. Определение количественного соотношения твердых фаз, выделяющихся из расплава в данный момент кристаллизации

Количественное соотношение двух твердых фаз, кристаллизующихся из расплава при его охлаждении вдоль конгруэнтной пограничной кривой, в общем случае не остается постоянным, а изменяется (постоянным это соотношение будет только в том случае, если пограничная линия является прямой). Для определения указанного соотношения в каждый данный момент кристаллизации, т. е. при данных температуре и составе расплава, необходимо к пограничной кривой в точке, соответствующей этой температуре, провести касательную и продолжить ее до пересечения с соответствующей этой кривой соединительной прямой. Точка пересечения разделит соединительную линию на отрезки, длины которых (в обратной пропорциональности) будут характеризовать соотношение двух выделяющихся при кристаллизации твердых фаз. Например (см. рис. 76), для определения количественного соотношения кристаллов АС и В, выделяющихся при температуре t_3 из расплава со-

става точки n, лежащей на конгруэнтной пограничной кривой E_1E_2, проводим в точке n к этой кривой касательную и продолжаем ее до пересечения с соответствующей этой кривой соединительной линии АС—В (точка k'). Количественное соотношение выделяющихся твердых фаз определяем из выражения

$$\frac{AC}{B} = \frac{k' B}{k' - AC}.$$

Контрольные вопросы

1. Сформулируйте правило рычага и примените его для количественного определения содержания всех фаз в системе А—В—С (см. рис. 68) после охлаждения раплава состава точки a_2 до температуры, соответствующей точке t ва пограничной кривой G_1E.

2. Каким образом можно определить количественное соотношение двух твердых фаз, кристаллизующихся при охлаждении жидкой фазы при данной температуре?

ГЛАВА 6
МЕТОДЫ ПОСТРОЕНИЯ ДИАГРАММ СОСТОЯНИЯ

6.1. СУЩНОСТЬ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ МЕТОДОВ ПОСТРОЕНИЯ ДИАГРАММ СОСТОЯНИЯ

Построение реальных диаграмм состояния сводится к определению опытным путем температур фазовых превращений, характера и состава фаз, находящихся в данной системе в равновесии при различных температурах. Эти исследования производятся различными методами химического и физико-химического анализа — термическим, микроскопическим, электронно-микроскопическим, рентгенографическим, электронографическим, локальным рентгеноспектральным и другими методами анализа. Иногда используют также дилатометрические исследования, изучение электросопротивления, твердости и других свойств материалов.

Правильность построения диаграмм состояния на основе экспериментальных данных контролируется правилом фаз и так называемыми принципами непрерывности и соответствия, сформулированными Н. С. Курнаковым, которым диаграмма не должна противоречить. Принцип непрерывности заключается в том, что при непрерывном изменении параметров, определяющих состояние системы, свойства отдельных фаз и системы в целом изменяются также непрерывно, но при условии, что не изменяется фазовый состав системы, т. е. не возникают новые и не исчезают старые фазы. Принцип соответствия заключается в том, что каждой фазе или совокупности фаз системы, находящейся в равновесии, соответствует на диаграмме определенный геометрический образ — точка, линия, область.

Наиболее распространенными методами экспериментального построения диаграмм состояния являются динамический метод (метод построения кривых охлаждения или нагревания) и статический метод (метод закалки).

6.2. ДИНАМИЧЕСКИЙ МЕТОД ПОСТРОЕНИЯ ДИАГРАММ СОСТОЯНИЯ

Сущность динамического метода построения диаграмм состояния состоит в построении методом термического анализа кривых охлаждения (или нагревания) образцов в координатах температура — время. Если фазовое превращение сопровождается тепловым эффектом (а практически все фазовые превращения сопровождаются изменением энтальпии системы), то это будет фиксироваться на указанных кривых в зависимости от характера равновесия (числа степеней свободы системы) в виде точки перегиба, отвечающей изменению скорости падения или увеличения температуры (моно- или дивариантное равновесие), или в виде горизонтальных площадок, отвечающих сохранению постоянной температуры образца (инвариантное равновесие).

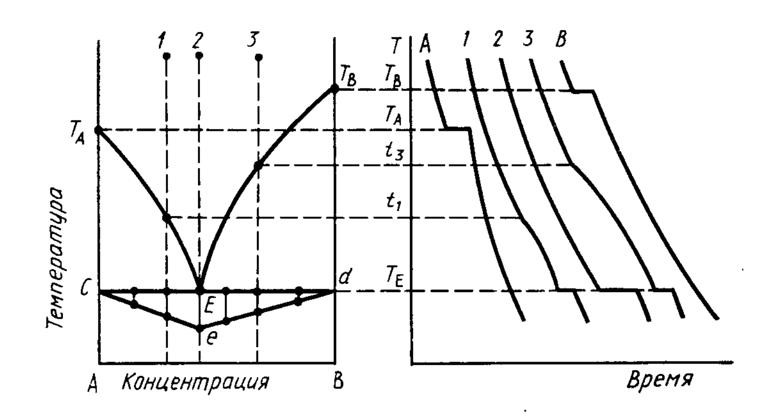


Рис. 77. Построение диаграмм состояния динамическим методом

Практически этот метод осуществляется следующим образом (рис. 77). Для построения, например, диаграммы состояния двухкомпонентной системы А—В термическому анализу подвергаются чистые компоненты А и В и смеси с различным их содержанием (например, составы *1, 2, 3* и т. д.). Для получения кривых охлаждения исследуемые образцы нагревают в печи до полного расплавления, выдерживают при этой температуре для гомогенизации расплава и затем охлаждают, фиксируя температуру образцов. На кривых (А и В) охлаждения чистых компонентов при температурах T_A и T_B появятся горизонтальные площадки, т. е. зафиксируется остановка в падении температуры, соответствующая температуре кристаллизации соответствующего компонента, которая для индивидуальных химических соединений происходит при постоянной температуре (постоянная температура образца при охлаждении

поддерживается за счет выделения скрытой теплоты кристаллизации). Такая же остановка на всех кривых охлаждения смесей компонентов А и В появится при эвтектической температуре T_E, которой также соответствует инвариантное состояние системы (кривая *2* точно соответствует эвтектическому составу, на кривой охлаждения которого кроме горизонтальной площадки при эвтектической температуре никаких других остановок или перегибов не будет). На кривых охлаждения смесей *1* и *3* при температурах t_1 и t_3 появится перегиб, т. е. зафиксируется изменение скорости падения температуры, что обусловлено началом кристаллизации компонентов А или В, в ходе которой выделяется теплота кристаллизации. Пересечение горизонталей найденных температур фазовых превращений с вертикалями составов даст, как это показано на рис. 77, точки, принадлежащие кривым ликвидуса. Естественно, что в более сложных системах на кривых охлаждения могут появиться не один, а несколько перегибов или площадок, отвечающих кристаллизации различных твердых фаз или каким-либо другим процессам в системе, кроме плавления или кристаллизации.

Следует отметить, что состав эвтектики, неизвестный, естественно, заранее, описанным методом можно определить по величине горизонтальных площадок на кривых охлаждения при эвтектической температуре. Эвтектическому составу (*2* на рис. 77) будет соответствовать максимальная по времени остановка температуры, т. е. максимальная длина площадки. Откладывая на диаграмме состояния длины указанных площадок для различных составов в виде перпендикуляров, проведенных к горизонтали эвтектической температуры, можно построить треугольник (*cde*), высота которого (*Ee*) определит эвтектический состав.

Описанный метод построения диаграмм состояния дополняется химическими, рентгенографическими и другими методами анализа, позволяющими определить составы фаз, а также их количественное соотношение.

Применение динамического метода построения диаграмм состояния для силикатных систем ограничено тем, что скорость достижения равновесия в этих системах часто мала и высоковязкие силикатные расплавы весьма склонны к переохлаждению. В связи с этим метод построения кривых охлаждения для силикатных систем может дать искаженные результаты. В этом отношении метод построения кривых нагревания, когда кривые строятся не при охлаждении расплава, а при нагревании твердой смеси компонентов, дает более достоверные результаты, поскольку при этом исключается влияние обычного в силикатных системах переохлаждения. Однако в общем случае более приемлемым и, как правило, обычно применяемым методом построения диаграмм состояния силикатных систем является статический метод (метод закалки).

6.3. СТАТИЧЕСКИЙ МЕТОД ПОСТРОЕНИЯ ДИАГРАММ СОСТОЯНИЯ

Принцип этого метода заключается в фиксации равновесных при данной температуре фаз в системе и последующего определения их состава и содержания в системе. Метод состоит из следующих операций.

Сначала изготовляют смеси компонентов исследуемой системы различного состава. Для лучшей гомогенизации каждую смесь многократно сплавляют или спекают с промежуточным и конечным измельчением в тонкий порошок. Небольшая навеска (обычно до 0,5 г) порошка данной смеси завертывается в платиновую фольгу, помещается в печь и выдерживается при заданной температуре до установления равновесия. Чтобы убедиться в достижении равновесия, выдержки при данной температуре производят при различных все увеличивающихся промежутках времени до тех пор, пока дальнейшее увеличение выдержки уже не будет вызывать фазовых изменений в образце. Продолжительность выдержки зависит от природы исследуемых веществ и иногда продолжается несколько дней или недель, если процессы в веществе протекают очень медленно. Описанная операция называется *отжигом*.

Вторая операция называется *закалкой*. Образец после выдержки при заданной температуре резко охлаждается. Это достигается сбрасыванием образца из печи в холодную инертную жидкость с хорошей теплопроводностью (например, в воду, ртуть). При резком охлаждении происходит фиксация того состояния, в котором образец находился при температуре выдержки, т. е. кристаллические фазы, если они есть, фиксируются («замораживаются») в таком виде и количестве, в каком они находились при температуре выдержки, а жидкая фаза застывает в стеклообразном состоянии.

Третьей операцией является определение состава и содержания фаз в закаленном образце. Это производится обычно с помощью методов микроскопического, рентгенографического анализов или другими методами.

Каждая смесь подвергается закалке от различных температур. Если, например, в смеси состава *1* (рис. 78), закаленной от температур t_1 и t_2, обнаружена только стекловидная фаза, то это означает, что кристаллизация расплава при температуре выдержки еще не началась и эта температура лежит выше температуры ликвидуса. Тогда выдерживают эту же смесь при более низкой температуре, например t_4. Если в закаленном при этой температуре образце обнаружено большое содержание кристаллической фазы, значит указанная температура лежит ниже температуры ликвидуса. Повторяя аналогичные определения несколько раз и постепенно сужая интервал между температурами t_2 и t_4, находят ту температуру (t_3), которой соответствует появление в образце первых кристаллов твердой фазы. Эта температура будет соответствовать точке *a*

кривой ликвидуса. Проделывая то же самое с другими составами (например, *2*, *3*, *4*), находят другие точки кривых ликвидуса (*b*, *c*, *d* и т. д.).

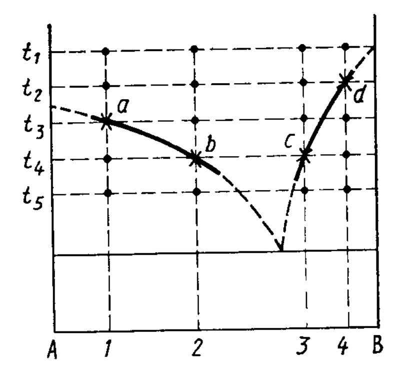


Рис. 78. Построение диаграмм состояния статическим методом

Таким образом, метод закалки является чрезвычайно трудоемким. Даже для построения простейшей двухкомпонентной диаграммы состояния необходимо исследовать большое число смесей различного состава и при различных температурах. Для построения более сложных систем требуется часто проведение сотен и тысяч отдельных опытов. Дело, естественно, осложняется, если в системе при изменении ее параметров имеют место не только процессы плавления и кристаллизации, но и другие процессы, например полиморфные превращения, образование твердых растворов, образование или распад химических соединений и т. д.

Несмотря на указанную трудоемкость, статический метод в настоящее время является основным и наиболее точным экспериментальным методом построения диаграмм состояния силикатных систем. Уменьшить трудоемкость этого метода позволяет использование высокотемпературной микроскопии и высокотемпературного рентгеновского анализа, позволяющих определять состав и содержание фаз в образце непосредственно при высокой температуре.

6.4. ПРИНЦИПЫ ТЕОРЕТИЧЕСКОГО РАСЧЕТА ДИАГРАММ СОСТОЯНИЯ

Фазовые диаграммы состояния представляют собой графическое изображение всех возможных равновесных состояний в данной системе, соответствующих ее определенным параметрам. Поскольку условием равновесия является минимум энергии Гиббса, каждая точка на диаграмме соответствует той фазе или совокупности фаз, энергия Гиббса которых меньше, чем у других возможных (конкурирующих) фаз в системе. Другими словами, для теоретического расчета и построения диаграмм состояния необходимо знание энергии Гиббса конкурирующих фаз при данных параметрах системы.

Современный уровень знаний пока что не позволяет, исходя из свойств реальных веществ, теоретически полностью предсказать характер взаимодействия компонентов и построить на основании этого диаграмму состояния. Сделать это теоретически в настоящее время можно только на основании определенных допущений, определенных модельных представлений о жидких и твердых растворах, упорядоченных фазах и соединениях. Наиболее простой моделью

для теоретического расчета фазовых равновесий является модель (приближение) идеальных растворов.

Расчет диаграмм состояния заключается, во-первых, в предсказании типа диаграммы состояния на основе свойств чистых компонентов и, во-вторых, в отыскании уравнений линий равновесия сосуществующих фаз. Основой при этом является знание температурной и концентрационной зависимости энергии Гиббса (G), которая в приближении идеальных растворов для любой фазы двухкомпонентной системы, состоящей из компонентов i и j определяется в *общем случае выражением*:

$$G=(1-x)G_i+xG_j+RTx\ln x+RT(1-x)\ln(1-x),$$

где G_i и G_j — энергии Гиббса чистых компонентов i и j; x — мольная доля компонента j в данной фазе.

Энергии Гиббса конкурирующих фаз определяются из выражения $\Delta G=\Delta H-T\Delta S$ на основании известных значений энтальпий (ΔH) и энтропий (ΔS) фазовых превращений компонентов, определяемых на основании экспериментального изучения термодинамических свойств веществ. Решая для различных задаваемых температур системы уравнений указанного типа для жидких и твердых фаз, находят их равновесные составы, т. е. геометрическое место точек кривых ликвидуса и солидуса на диаграмме $T-x$.

Для бинарных систем с эвтектикой, когда из расплава кристаллизуются только чистые компоненты, для расчета диаграммы состояния в приближении идеальных растворов можно использовать уравнения Шредера, описывающие кривые ликвидуса:

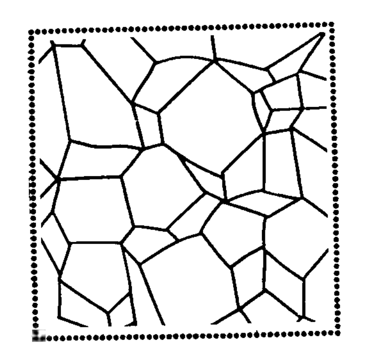
$$\ln x_A=\frac{\Delta H_{A(пл)}}{R}\left(\frac{1}{T_{A(пл)}}-\frac{1}{T}\right),$$

$$\ln x_B=\frac{\Delta H_{B(пл)}}{R}\left(\frac{1}{T_{B(пл)}}-\frac{1}{T}\right).$$

Зная температуры ($T_{пл}$) и теплоты ($\Delta H_{пл}$) плавления компонентов, из этих уравнений для различных значений T можно найти состав жидкой фазы (концентрации компонентов x_A и x_B), насыщенной по отношению к компонентам A и B, т. е. построить ветви кривых ликвидуса и получить диаграмму состояния системы A—B.

Контрольные вопросы

1. Опишите сущность динамического и статического методов построения диаграмм состояния и укажите их преимущества и недостатки.
2. Почему статический метод построения диаграмм состояния силикатных систем дает более достоверные результаты по сравнению с динамическим методом?
3. На каком принципе и каких закономерностях основан теоретический расчет диаграмм состояния гетерогенных систем?



3 ПРОЦЕССЫ ПРИ СИНТЕЗЕ СИЛИКАТНЫХ И ДРУГИХ ТУГОПЛАВКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Основной задачей химической технологии силикатов и родственных им тугоплавких неметаллических материалов является превращение сырьевых смесей в готовые продукты, представляющие собой чаще всего изделия определенных размеров и формы. Такое превращение, как правило, является следствием высокотемпературной обработки исходных материалов, при которой происходят сложные физико-химические процессы: химические, в том числе твердофазовые реакции, спекание, рекристаллизация, кристаллизация из расплавов, растворов, газовой фазы и т. д. Направление и полнота протекания этих процессов определяют в конечном счете свойства готового продукта, а от их скорости во многом зависят режим работы, производительность печных агрегатов и расход энергии на обжиг.

Управлять процессами формования изделий на основе силикатных и других тугоплавких материалов при их обжиге невозможно без детального знания механизма и кинетики этих процессов, а также технологических факторов, позволяющих влиять на их протекание. В посвященной этим вопросам ч. 3 рассматриваются закономерности процессов твердофазовых реак-

ций, спекания, кристаллизации и рекристаллизации, возможность практического использования этих закономерностей для управления указанными процессами, а также приводится характеристика некоторых новых разновидностей этих процессов, позволяющих получать важные технические продукты.

ГЛАВА 1
ПРОЦЕССЫ ТВЕРДОФАЗОВОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

1.1. ТВЕРДОФАЗОВЫЕ РЕАКЦИИ И ИХ КЛАССИФИКАЦИЯ

Под твердофазовыми реакциями понимают реакции, осуществляющиеся за счет непосредственного взаимодействия между частицами твердых веществ без участия жидкой или газовой фаз.

Выделение твердофазовых реакций в особую группу связано с их специфическим характером, во многом отличном от характера реакций в газах и жидкостях. В газовых и жидких смесях термодинамически возможные реакции происходят сравнительно легко при условиях, определяемых простыми статистическими законами. При взаимодействии же твердых тел, элементы кристаллических решеток которых обладают малой подвижностью, способность веществ вступать в химическое взаимодействие друг с другом является часто далеко недостаточным условием протекания реакции. Это обусловлено тем, что химическому взаимодействию веществ в твердом состоянии неизбежно сопутствуют, а часто и предшествуют разнообразные физические и физико-химические процессы, которые во многом определяют весь ход твердофазового взаимодействия.

Кроме этого, реакциям с участием твердых тел присущи и другие отличительные особенности: 1) химическое превращение происходит внутри ограниченной зоны твердого тела, характеризующейся повышенной реакционной способностью; 2) если в реакции участвует несколько реагентов, твердые продукты, появляющиеся в результате взаимодействия, могут образовывать слой, затрудняющий протекание реакции. Как правило, твердофазовая реакция начинается на поверхности с последующим образованием зоны преимущественного протекания реакции. Эта зона постепенно продвигается в объем непрореагировавшего материала.

Гетерогенный характер твердофазового взаимодействия обусловливает большое влияние на этот процесс как числа, так и локального пространственного распределения элементов, участвующих в химическом превращении, а не их общего числа в объеме изучаемого реагента. Это существенно отличает реакции в твердой фазе от гомогенных реакций в жидкой и газообразной фазах.

Возможность химического взаимодействия твердых веществ друг с другом была впервые выявлена в России в работах П. П. Аносова, Н. Н. Бекетова и Д. И. Чернова — известных русских ученых-металловедов. После работ Ф. М. Флавицкого (1902—1907), Д. Кобба (1909) и И. Хедвала (1911—1914) было начато систематическое исследование механизма твердофазовых реакций и условий их протекания. Наиболее масштабные и результативные исследования, выполненные в 20-е и 30-е годы, принадлежат И. Хедвалу, Г. Тамману и К. Вагнеру, усилиями которых был заложен тот научный фундамент, на котором в основном базируется современное учение о твердофазовом взаимодействии.

В послевоенные годы наблюдается особенно интенсивное изучение реакций в смесях кристаллических веществ. Это обусловлено стремлением к сознательному управлению такими реакциями в сложных производственных условиях с целью радикального повышения интенсивности реакций в кристаллических смесях и значительного улучшения качества готовой продукции. Систематические исследования в этой области успешно ведут исследователи всех промышленно развитых стран, в том числе и ученые Советского Союза, которые по праву занимают одну из ведущих позиций в мире.

Наибольший вклад в изучение процессов твердофазового взаимодействия в области химии силикатов и оксидов внесен работами А. И. Августиника, В. В. Болдырева, П. П. Будникова, А. С. Бережного, А. М. Гинстлинга, В. Ф. Журавлева, И. С. Кайнарского, Э. К. Келлера, П. С. Мамыкина, Н. А. Торопова, Ю. Д. Третьякова и др.

До настоящего времени не найдено единого критерия, обеспечивающего удовлетворительную основу классификации твердофазовых реакций. При ее разработке использовались критерии как химической, так и физической природы. Химическими критериями являлись в основном данные о химической природе реагирующих веществ с выделением, например, в качестве самостоятельных групп реакций основных оксидов с кислотными оксидами, оксидов и солей, металлов с оксидами и т. д. В качестве физических критериев рассматривают состояние продуктов твердофазового взаимодействия (твердое, жидкое или газообразное).

Наиболее обстоятельно вопрос о классификации твердофазовых реакций рассмотрен П. П. Будниковым и А. М. Гинстлингом, которые предложили группировать их по следующим процессам: 1) непосредственное взаимодействие между частицами твердых веществ; 2) протекающие при участии газовой фазы; 3) протекающие при участии жидкой фазы; 4) протекающие при одновременном участии газовой и жидкой фаз.

Более детальная классификация реакций в пределах каждой из указанных групп учитывает механизм простых превращений, происходящих в процессе термообработки. Так, например, для 2-й группы процессов, протекающих при участии газовой фазы, можно базироваться на анализе возможных путей перехода компонентов исходной смеси в газовую фазу до или во время химического взаимодействия между собой. Анализ показывает возможность, по крайней мере, трех таких путей:

1) возгонка, например $A(т) \rightarrow A(г)$;

2) диссоциация, например $AB(т) \rightarrow A(г) + B(т)$;

3) превращение в газообразный продукт за счет взаимодействия с третьим (газообразным) компонентом, присутствующим в системе, например $A(т) + B(г) \rightarrow AC(г)$.

С учетом изложенного во 2-й группе было выделено более двух десятков изотипных вариантов твердофазового взаимодействия, протекающего при участии газовой фазы. Механизм ряда из них представлен в табл. 19.

Для практики наиболее значимы из этих схем следующие.

I. $A(т) \rightarrow A(г)$; $A(г) + B(т) \rightarrow AB(т)$.

В этом процессе происходит возгонка твердого реагента А, а затем взаимодействие газообразного А с твердым В.

В качестве примера такого процесса можно привести получение карбида кремния из кремнезема и углерода:

$$SiO(т) \rightarrow SiO(г)$$

$$SiO(г) + 2C \rightarrow SiC + CO$$

Монооксид кремния возникает в этом процессе за счет диссоциации диоксида кремния или его взаимодействия с элементарным кремнием, присутствующим в жидком виде в зоне реакции

$$SiO_2 + Si \rightarrow 2SiO$$

По такому же пути идет и образование шпинели при взаимодействии оксидов цинка и алюминия:

$$ZnO + Al_2O_3 \rightarrow ZnAl_2O_4$$

$$ZnO \rightarrow ZnO(г)$$

$$ZnO(г) + Al_2O_3 \rightarrow ZnAl_2O_4$$

II. $A(т) \rightarrow A(г)$; $BC(т) \rightarrow B(г) + C(т)$; $A(г) + C(т) \rightarrow AC(т)$

В этом процессе, как и в предыдущем, происходит возгонка твердого А. Твердое ВС диссоциирует и твердый остаток — продукт диссоциации С взаимодействует с газообразным А.

По этому пути протекает, например, процесс взаимодействия MoO_3 с карбонатом кальция:

$$MoO_3 + CaCO_3 \rightarrow CaMoO_4 + CO_2$$

$$MoO_3(т) \rightarrow MoO_3(г)$$

$$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$$

$$MoO_3(г) + CaO \rightarrow CaMoO_4$$

III. $AB(т) \rightarrow A(г) + B(т)$; $A(г) + C(т) \rightarrow AC(т)$

Таблица 19. Основные варианты механизма твердофазовых процессов, протекающих при участии газовой фазы

Варианты реакций	Исходные реагенты	Агрегатное состояние	
		исходных реагентов	конечных продуктов
I	$A(т) \to A(г)$ $A(г)+B(т) \to AB(т)$	$т_1+т_2$	$т_3$
II	$A(т) \to A(г)$ $BC(т) \to B(г)+C(г)$ $A(г)+C(т) \to AC(т)$	$т_1+т_2$	$т_3+г$
III	$AB(т) \to A(г)+B(т)$ $A(г)+C(т) \to AC(т)$	$т_1+т_2$	$т_3+т_4$
IV	$AB(т) \to A(г)+B(т)$ $A(г)+C(т) \to AC(г)$	$т_1+т_2$	$т_3+г$
V	$AB(т) \to A(г)+B(г)$ $CD(т) \to C(г)+D(т)$ $A(г)+D(т) \to AD(т)$	$т_1+т_2$	$т_3+т_4+г$
VI	$AB(т) \to A(г)+B(т)$ $CD(т) \to C(г)+D(т)$ $A(г)+D(т) \to AD(т)$	$т_1+т_2$	$т_3+т_4$
VII	$A(т)+C(г) \to AC(г)$ $AC(г)+B(т) \to ABC(т)$	$т_1+т_2(+г)$	$т_3$
VIII	$A(т)+C(г) \to AC(г)$ $AC(г)+BD(т) \to ABC(г)+D(т)$	$т_1+т_2(+г)$	$т_3+г_2$
IX	$A(т)+D(г) \to AD(г)$ $BC(т) \to B(т)+C(т)$ $AD(г)+C(т) \to ACD(т)$	$т_1+т_2(+г)$	$т_3+г_2$
X	$A(т)+D(г) \to AD(г)$ $BC(г) \to B(г)+C(т)$ $AD(т)+B(г) \to ABD(г)$	$т_1+т_2(+г)$	$г_3+г_2$

Примечание. A, B, C, D — вещества, составляющие исходные и конечные соединения в расматриваемом процессе; AB, AC, BD и т. д. — продукты реакции.

В этом случае происходит диссоциация одного из компонентов исходной смеси и связывание выделяющегося при этом газа со вторым компонентом. По этой схеме протекает, например, взаимодействие термически диссоциирующих солей, некоторых кислот и оксидов металлов, а также взаимодействие оксидов металлов с металлами:

$$CuSO_4 + PbO \to CuO + PbSO_4$$

$$CuSO_4 \to SO_3 + CuO$$

$$SO_3 + PbO \to PbSO_4$$

$$CuO + Mg \to MgO + Cu$$

$$2CuO \to 2Cu + O_2$$

$$2Mg + O_2 \to 2MgO$$

Аналогичным образом можно проанализировать и все другие варианты твердофазовых процессов, протекающие при участии газовой фазы.

Дифференциация реакций 3-й группы, протекающих с участием жидкой фазы с учетом возможных путей перехода компонентов в жидкую фазу, позволяет свести их к следующим подгруппам: 1) плавление чистого реагента; 2) плавление смеси: реагент I — реагент II; 3) плавление смеси: реагент — продукт; 4) плавление смеси: реагент — инертное вещество; 5) плавление смеси: реагент I — реагент II — инертное вещество; 6) плавление смеси: реагент I — реагент II — продукт; 7) плавление смеси: реагент — продукт — инертное вещество.

Основные варианты механизма процессов, протекающих при участии жидкой фазы, представлены в табл. 20. Необходимо обратить внимание на то, что ни в одном из вариантов нет сколько-ни-

Таблица 20. Основные варианты механизма твердофазовых процессов, протекающих при участии жидкой фазы

Варианты реакций	Исходные реагенты	Агрегатное состояние	
		исходных реагентов	конечных продуктов
I	$A(т) \to A(ж)$ $A(ж)+B(т) \to AB(т)$	$т_1+т_2$	$т_3$
II	$A(т) \to A(ж)$ $A(ж)+B(т) \to AB(т)$ $AB(т)+B(т) \to (AB+B)(ж)$ $A(ж)+B(ж) \to AB(т)$	$т_1+т_2$	$т_3$
III	$A(т)+B(т) \to (A+B)(ж)$ $A(ж)+B(ж) \to AB(т)$	$т_1+т_2$	$т_3$
IV	$A(т)+U(т) \to (A+U)(ж)$ $A(ж)+B(т) \to AB(т)$	$т_1+т_2(+т_3)$	$т_4(+т_3)$
V	$A(т)+B(т)+U(т) \to (A+B+U)(ж)$ $A(ж)+B(т) \to AB(т)$	$т_1+т_2(+т_3)$	$т_4$
VI	$A(т)+B(т) \to AB(т)$ $AB(т)+A(т) \to (AB+A)(ж)$ $A(ж)+B(т) \to AB(т)$	$т_1+т_2$	$т_3$
VII	$A(т)+B(т) \to AB(т)$ $AB(т)+A(т)+B(т) \to (AB+B+A)(ж)$ $A(ж)+B(ж) \to AB(т)$	$т_1+т_2$	$т_3$
VIII	$A(т)+B(т) \to AB(т)$ $AB(т)+A(т)+U(т) \to$ $\to (AB+A+U)(ж)$ $A(ж)+B(т) \to AB(т)$	$т_1+т_2(+т_3)$	$т_4(+т_3)$

будь значительного взаимодействия твердого вещества с твердым, хотя по агрегатному состоянию исходных веществ и конечных продуктов рассмотренные процессы в подавляющем большинстве случаев тем не менее не отличаются от строго твердофазных.

Не занимаясь подробным обсуждением всех вариантов механизма твердофазовых процессов, протекающих при участии жидкой фазы и отраженных в табл. 20, необходимо подчеркнуть, что за каждым из них стоит много конкретных сочетаний твердых веществ. Эти вещества способны взаимодействовать друг с другом по типу реакций присоединения, обмена, реакций, протекающих как с сохранением, так и с изменением валентного состояния элементов, входящих в состав исходных продуктов.

Возможны и иные принципы классификации твердофазовых реакций. Так, например, с учетом кинетических особенностей П. П. Будников и А. М. Гинстлинг выделяют четыре наиболее важных класса твердофазовых реакций, лимитируемых:

1) скоростью собственного химического взаимодействия;

2) скоростью диффузии;

3) скоростью химического взаимодействия и диффузии одновременно;

4) скоростью испарения или возгонки.

Первый класс включает такие процессы, в которых роль физических явлений несущественна из-за малой скорости собственно химического взаимодействия. К этому классу относятся, в частности, реакции диссоциации, играющие большую роль при реализации многих твердофазовых процессов; реакции взаимодействия между некоторыми оксидами, важные для технологии некоторых силикатных материалов, и др.

Второй класс охватывает большинство твердофазовых процессов, связанных с возникновением достаточно выраженного диффузионного слоя продукта реакции на зернах какого-либо реагента. Если скорости собственно реакции и диффузии соизмеримы между собой, процесс относят к третьему классу.

Четвертый класс включает некоторые процессы образования твердых веществ, лимитируемые испарением или возгонкой какого-либо компонента исходной смеси.

Ступенчатый характер протекания многих реакций твердофазового синтеза приводит к тому, что одно и то же химическое превращение смеси твердых веществ на разных стадиях своего протекания может быть отнесено к тому или иному классу. Это вызывает некоторые затруднения при использовании изложенного принципа классификации. Однако ее главное преимущество перед другими классификациями, в основе которых лежит анализ состава и числа исходных химических реагентов и продуктов реакций, состоит в том, что она позволяет по классу реакций судить в большей мере о механизме и кинетике и формулировать закономерности, управляющие этой реакцией.

1.2. ТЕРМОДИНАМИКА ТВЕРДОФАЗОВЫХ РЕАКЦИЙ

Использование законов термодинамики при анализе твердофазовых процессов представляет те же возможности, что и при изучении взаимодействия в более простых системах с участием газов и жидкостей, которые были объектом обсуждения в курсе физической химии. Термодинамический анализ позволяет оценить:

1) энергетическую возможность и направление протекания реакций;

2) сопровождающие реакции тепловые изменения, позволяющие рассчитывать тепловые балансы процессов;

3) предпочтительность реакций и устойчивость образующихся соединений;

4) пути подавления нежелательных реакций и устранения побочных продуктов;

5) выбор оптимального режима протекания реакций (температуры, давления и концентрации реагирующих веществ).

Эти оценки можно провести на основании расчета изменения стандартной энергии Гиббса твердофазовых реакций с помощью фундаментального соотношения

$$\Delta G^0_T = \Delta H^0_T - T\Delta S^0_T. \qquad (4)$$

Это уравнение связывает изменения изобарно-изотермического потенциала (энергии Гиббса) ΔG, энтальпии ΔH и энтропии ΔS. Принципиальная возможность или невозможность любого взаимодействия определяется знаками ΔG. Твердофазовые реакции принципиально возможны, если $\Delta G<0$. Из различных процессов, которые могут протекать в системе, термодинамически наиболее вероятным является тот, который сопровождается наибольшей убылью ΔG^0_T.

Для расчета ΔG^0_T необходимо знать:

1) энтальпии образования из элементов исходных веществ и продуктов в стандартных условиях;

2) энтропии исходных веществ и продуктов в стандартных условиях;

3) уравнение зависимости теплоемкости от температуры исходных веществ и продуктов $c_p=f(T)$. Чаще всего используют табулированные приближенные уравнения типа

$$c_p = a + bT + cT^{-2}.$$

Порядок расчета ΔG_T по уравнению (4) таков:

1) определяют энтальпию реакции при 298 K:

$$\Delta H^0_{298} = \sum \Delta H^0_{298}\,(\text{продуктов}) - \sum \Delta H^0_{298}\,(\text{исходных веществ});$$

2) определяют энтропию реакции при 298 K:

$$\Delta S^0_{298} = \sum \Delta S^0_{298}\,(\text{продуктов}) - \sum \Delta S^0_{298}\,(\text{исходных веществ});$$

3) определяют коэффициенты уравнения зависимости теплоемкости от температуры реакции:

$$\Delta c_p = \sum c_p\,(\text{продуктов}) - \sum c_p\,(\text{исходных веществ}),$$

выражая его в виде

$$\Delta c_p = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^{-2};$$

4) подставляя значения ΔH^0_{298} и $\Delta c_p = f(T)$, определяют ΔH^0_T по формуле

$$\Delta H^0_T = \Delta H^0_{298} + \int_{298}^{T} \Delta c_p\,dT;$$

5) зная ΔS^0_{298} и $\Delta c_p = f(T)$, определяют ΔS^0_T по формуле

$$\Delta S^0_T = \Delta S^0_{298} + S^T_{298}\frac{\Delta c_p}{T}\,dT;$$

6) определив ΔH^0_T и ΔS^0_T по уравнению (4), находят

$$\Delta G^0_T = \Delta H^0_T - T\Delta S^0_T.$$

Суммарно все перечисленные действия отражает следующая зависимость:

$$\Delta G^0_T = \Delta H^0_{298} - T\Delta S^0_{298} + \int_{298}^{T}\Delta c_p\,dT - T\int_{298}^{T}\frac{\Delta c_p}{T}\,dT.$$

Зная ΔG^0_T, всегда можно рассчитать K_p при любой температуре, помня, что

$$\ln K_p = \frac{\Delta G^0_T}{RT} \text{ и } \lg K_p = \frac{\Delta G^0_T}{4{,}573T}.$$

Для анализа пиросиликатных реакций О. П. Мчедловым-Петросяном и В. И. Бабушкиным был разработан специальный подход, так называемый принцип расчета по составам. Сущность этого принципа заключается в том, что для всех реакций в данной системе в левых частях уравнений берется одинаковая масса исходных веществ. Тогда каждая из возможных реакций будет отнесена к одной и той же массе исходных веществ и, как следствие, соответствующие значения ΔG^0 оказываются сопоставимыми. Благодаря этому для определенного диапазона составов может быть составлен ряд термодинамической последовательности (устойчивости), который может быть использован для определения наиболее устойчивых соединений. Полезность такого подхода подтверждается результатами выполненного Н. А. Ландия и О. П. Мчедловым-Петросяном термодинамического анализа твердофазовых реакций в одной из наиболее важных в техническом плане бинарных силикатных систем, характеризующихся сложностью фазовых отношений,— системе $CaO—SiO_2$.

Для оценки термодинамической последовательности протекания реакций в этой системе была рассмотрена зависимость ΔG^0 реакций от состава исходных смесей. Анализировались значения при соотношении смесей: $CaO : SiO_2 = 1:1$; $3:2$; $2:1$; $3:1$. Полученные результаты графически отражены на рис. 79.

На основе этих результатов составлены так называемые ряды термодинамической устойчивости соединений для различных соот-

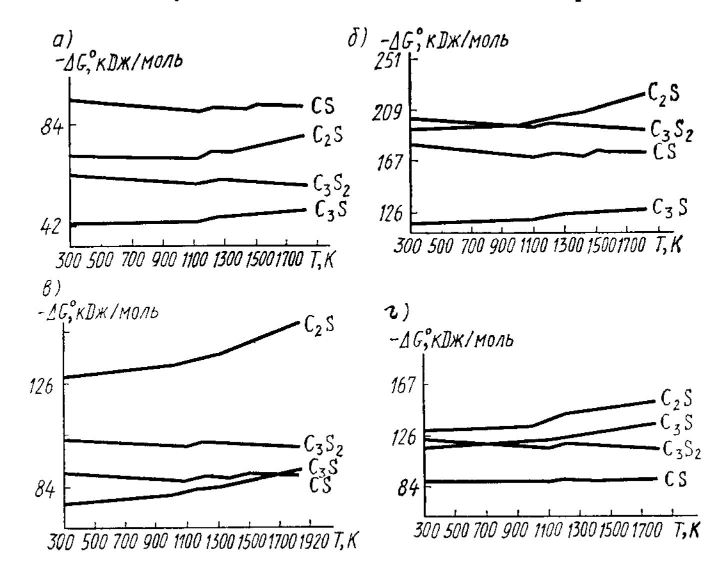


Рис. 79. Зависимость ΔG^0 реакций в системе $CaO — SiO_2$ от температуры для соотношений:

а — C:S=1:1; *б* — C:S=3:2; *в* — C:S=2:1; *г* — C:S=3:1 (C—CaO, S — SiO_2)

ношений исходных компонентов. В соответствии с этими расчетами при соотношении исходных компонентов $CaO : SiO_2 = 1:1$ наиболее устойчивым продуктом будет моносиликат кальция. При соотношении же исходных компонентов 3:2 и выше наиболее устойчивым соединением будет ортосиликат кальция. Как будет показано в следующих разделах данной главы, многочисленными исследованиями реакций в системе $CaO—SiO_2$ однозначно установлено первичное образование $2CaO \cdot SiO_2$ вне зависимости от соотношения $CaO : SiO_2$ в исходных смесях. Следует обратить внимание на невозможность получения трехкальциевого силиката путем твердофазового взаимодействия CaO и SiO_2. Хотя в специально подобранных условиях этот силикат и образуется, однако в заводских условиях при термообработке во вращающихся печах до зоны спекания, в которой имеет место формирование клинкерного расплава, наличие $3CaO \cdot SiO_2$ в спеках, отобранных из других зон вращающейся печи, не зафиксировано.

Таким образом, термодинамический анализ оказывается весьма плодотворным способом для предварительной оценки вероятных условий проведения твердофазового взаимодействия, что имеет большое значение как при постановке экспериментального изучения процессов твердофазового синтеза, так и для объяснения различных особенностей синтеза, осуществляемого в промышленных условиях.

Вместе с тем не следует переоценивать значение термодинамической информации. Термодинамические анализы и расчеты могут оказаться вообще недостаточными для заключения об обязательном протекании процесса в том или ином направлении, если не принять во внимание условия, определяющие его кинетику.

Высокое значение энергии активации, малая площадь реакционной поверхности, значительное диффузионное сопротивление могут сделать течение термодинамически вероятной реакции практически невозможным.

Поэтому для составления правильного заключения о скорости и направлении тех или иных химических и физико-химических процессов, протекающих с участием твердых веществ, термодинамическое изучение должно быть дополнено кинетическими исследованиями.

1.3. ПОВЕДЕНИЕ ТВЕРДЫХ ТЕЛ ПРИ НАГРЕВАНИИ. ДИФФУЗИЯ В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ

Чтобы понять химизм твердофазовых процессов, необходимо прежде всего иметь четкие представления о поведении твердых тел при нагревании.

Еще сравнительно недавно считалось, что тепловое движение частиц твердого тела состоит в колебании атомов относительно некоторых равновесных положений, обусловленных строением кристаллической решетки. Считалось также, что амплитуда и частота этих колебаний зависят от температуры, причем при любой температуре, вплоть до плавления кристаллического тела, каждая частица привязана к своей определенной точке решетки. Поскольку эти представления противоречили реально наблюдаемой в твердых телах взаимной диффузии с учетом новейших данных физики твердого тела о реальном строении кристаллов, была принята иная концепция, освещающая поведение твердых веществ при нагревании.

В настоящее время процесс диффузии в кристаллической решетке можно представить состоящим из следующих основных актов:

1) перемещения элемента (атома) решетки из своего регулярного положения в узле решетки в иррегулярное положение в междоузлии;

2) перемещения элемента из иррегулярного положения в регулярное положение (из междоузлия в другое междоузлие);

3) перемещения элемента решетки из регулярного или иррегулярного положения в вакантный узел решетки — вакансию;

4) перемещения вакантных узлов решетки из занимаемых ими регулярных положений в другие, ближайшие незанятые регулярные положения.

Эти явления — движение вакансий и атомов — обусловливают диффузию в кристаллах. В принципе возможны все перечисленные механизмы перемещения частиц в решетках. Однако в каждом конкретном случае преобладающим может оказаться какой-либо один из механизмов. Сопоставим их друг с другом (рис. 80).

Рис. 80. Различные механизмы диффузии в твердом теле

Непосредственный обмен местами двух атомов (рис. 80, *а*) или, что более вероятно, одновременное перемещение нескольких атомов, расположенных в виде кольца, в процессах диффузии не играет существенной роли. Осуществление подобных перемещений на практике не было обнаружено.

В энергетическом отношении более выгодным является перемещение атомов из нормальных узлов решетки в расположенную рядом вакансию (рис. 80, *б*). Поэтому данная схема перемещения атомов, по-видимому, наиболее вероятна: перемещение атомов в каком-то направлении эквивалентно перемещению вакансий в противоположном направлении, вследствие чего в таких случаях говорят о перемещении вакансий. Не менее вероятны перемещения атомов по междоузлиям (рис. 80, *в, г*).

Переход дислоцируемого атома в междоузлие связан с раздвиганием атомов вокруг нового положения атома в междоузлии. В окрестностях дислоцируемого атома решетка оказывается, таким образом, сильно деформированной. Эта деформация требует большой затраты энергии, так как создает дополнительный потенциальный барьер, который необходимо преодолеть при перемещении атома из регулярного положения в междоузлие. Тем не менее в связи с наличием деформации энергетический барьер, преодолеваемый дислоцированным атомом при его дальнейшем перемещении в новое положение, меньше барьера, преодолеваемого при переходе в междоузлие из нормального положения в узле, т. е. дислоцированные атомы обладают повышенной подвижностью.

Аналогичное положение наблюдается при образовании и перемещении вакансий. Энергия активации перемещения вакансий, об-

разующихся при переходе атомов в междоузлие, примерно в 2... 3 раза меньше энергии их образования, и возникшие вакансии легко перемещаются по решетке.

Какой из рассмотренных вариантов имеет место в действительности, определяется относительной величиной энергии, требующейся для данного процесса. В твердых телах с плотной упаковкой атомов (ионов) наиболее вероятно перемещение с участием вакансий — вакансионный механизм диффузии, ибо занимающий узел решетки атом может переместиться в соседний узел только тогда, когда последний окажется пустым. Если кристаллическая решетка имеет междоузлия достаточно большого размера, то перемещение атомов будет происходить путем их перехода в междоузлия. В таких случаях говорят о междоузельном механизме диффузии.

Как было уже отмечено, при перемещении атомов из одного положения в решетке в другое они должны в ходе диффузии пройти через промежуточное положение с высокой энергией. Лишь некоторые из частиц, составляющих решетку вещества, обладают энергией, достаточно высокой, чтобы преодолеть этот энергетический барьер. Величина необходимой для этого энергии называется энергией активации процесса диффузии.

Современная теория твердого тела позволяет оценить энергию активации диффузии при различных ее механизмах. Такие вычисления показывают, что энергия активации при прямом обмене больше, чем при дислоцировании в междоузлие, и больше, чем при переходе на поверхность или в вакансию.

Диффузионные процессы, протекающие в твердых телах, отличаются большим разнообразием. В зависимости от того, происходит ли перемещение в кристаллической решетке ее же элементов (атомов) или чужеродных атомов (ионов), диффузию дифференцируют на самодиффузию и гетеродиффузию. Следует отметить, что гетеродиффузия в кристаллических телах тесно связана с явлением самодиффузии. Механизмы обоих процессов в принципе одинаковы. Однако, как установлено экспериментально, энергия активации процесса самодиффузии всегда больше, чем гетеродиффузия в той же решетке.

В зависимости от путей миграции атомов, ионов, молекул различают объемную диффузию (в глубине решетки), диффузию вдоль граней кристаллов (по внутренним поверхностям тела) и поверхностную диффузию (по внешней поверхности). При перемещении вещества в порошкообразной зернистой массе различают также внешнюю (между поверхностями зерен) и внутреннюю (в зернах) диффузию. В зависимости от направления диффузионных потоков и условий процесса различают диффузию в одном измерении, в частности, униполярную (в одном направлении), равнодоступную (в равной мере со всех сторон), в глубь тела и встречную (одновременное распространение различных компонентов в двух противоположных направлениях) и т. п.

Существенный интерес представляет диффузия вещества в поверхностном слое твердых веществ. Известно, что поверхностная диффузия происходит обычно значительно легче, чем объемная и чем диффузия вдоль граней зерен (по внутренним поверхностям тела). Сопоставление энергии активации этих трех видов диффузии приводит к заключению, что $E_{\text{поверхн}} < E_{\text{гр.зерен}} < E_{\text{решетки (объемн)}}$. Соответственно при прочих равных условиях $D_{\text{поверхн}} > D_{\text{гр.зерен}} > D_{\text{решетки (объемн)}}$. Повышенная подвижность поверхностных частиц кристаллического тела легко объяснима.

Важнейшим параметром, определяющим скорость диффузии, является коэффициент диффузии D, зависящий от температуры, строения исходных реагентов, концентрационных соотношений:

$$D = Ae^{-\frac{E}{RT}},$$

где E — энергия активации диффузии (или энергия «разрыхления» решетки).

Коэффициент A, часто обозначаемый как D_0 или предэкспоненциальный множитель, формально равен коэффициенту диффузии при температуре, равной бесконечности.

Следует, однако, заметить, что подобная трактовка в действительности лишена физического смысла. Поэтому предложены другие пути, раскрывающие природу параметра A.

По Я. И. Френкелю, величину A можно определить, зная среднее расстояние δ между соседними положениями равновесия в решетке и продолжительность t_0 периода собственных колебаний атома; для большинства веществ значения δ и t_0 известны.

По аналогии с теорией броуновского движения Эйнштейна коэффициент диффузии

$$D = \frac{1}{6}\omega\delta,$$

где ω — средняя скорость перемещения атомов.

Так как $\omega = \delta/t$, получим

$$D = \frac{1}{6}\frac{\delta^2}{t}.$$

Учитывая, что $t = t_0 e^{E/RT}$, приходим к конечной формуле

$$D = \frac{\delta^2}{6t_0} e^{-\frac{E}{RT}}, \tag{5}$$

откуда

$$A = \frac{\delta^2}{6t_0}.$$

Независимо от механизма диффузии значение коэффициента пропорционально δ^2 и в то же время сложным образом зависит от природы и энергии связей, действующих между структурными элементами решетки.

Относительно зависимости величины E от каких-либо параметров твердого тела до сих пор нет корректных количественных данных, хотя связь E с характером и величиной межатомных связей несомненна.

Поэтому обычно E определяют опытным путем по тангенсу угла наклона прямой, построенной в координатах $\ln D - 1/T$.

Однако зависимость $\ln D$ от температуры часто не носит линейный характер и является более сложной. В соответствии с характером влияния температуры на коэффициент диффузии можно выделить три возможных случая:

1) системы, подчиняющиеся простому экспоненциальному закону;

2) системы, в которых связь D с T описывается уравнениями, включающими два зависящих от температуры экспоненциальных члена;

3) системы, в которых связь D с T не подчиняется сколько-нибудь простому закону.

В общем случае уравнение (5) может характеризовать связь между D и T лишь весьма приближенно, причем в сравнительно узком диапазоне температур.

1.4. МЕХАНИЗМ РЕАКЦИЙ В СМЕСЯХ ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВ

Многочисленными исследованиями установлено, что процесс физико-химического превращения твердой смеси, протекающий не только в условиях постепенного ее нагревания, но и при постоянной, достаточно высокой температуре, является весьма сложным. Он может включать в себя следующие основные «элементарные» процессы:

1) возникновение дефектов, разрыхление кристаллических решеток;

2) перестройка решеток реагирующих компонентов вследствие полиморфных превращений;

3) образование и распад твердых растворов;

4) диффузия (внешняя, внутренняя, поверхностная);

5) спекание, «отдых», рекристаллизация;

6) плавление, растворение компонентов системы в расплаве;

7) кристаллизация из жидкой фазы;

8) возгонка;

9) диссоциация;

10) собственно химическое взаимодействие.

Одни из этих элементарных процессов неизбежно связаны между собой, другие могут встречаться только как самостоятельные; одни обязательны для всякой твердофазовой реакции, другие могут сопутствовать только как параллельные процессы или вообще не иметь места при протекании реакции.

Систематическое изучение механизма реакций в смесях твердых веществ было начато примерно полвека тому назад работами И. Хедвала и Г. Таммана и их сотрудников.

На основании своих исследований Г. Тамман и И. Хедвал сформулировали некоторые принципиальные заключения о механизме и специфических закономерностях реакций в кристаллических смесях:

1) реакции, возникающие в смесях кристаллических веществ при их нагревании, протекают за счет непосредственного взаимодействия между зернами этих тел; активная роль жидких и газообразных веществ в этих реакциях исключается;

2) реакции между твердыми веществами являются экзотермическими, т. е. идут с выделением теплоты;

3) температура начала реакции соответствует температуре интенсивного обмена местами элементов кристаллических решеток реагирующих веществ и температуре начала их спекания;

4) при полиморфном превращении одного из компонентов смеси при относительно низкой температуре (ниже температуры реакции в отсутствие такого превращения) химическая реакция начинается и интенсивно протекает в точке этого полиморфного превращения.

При нагревании твердых веществ жидкость может появляться в результате их плавления, а газ, главным образом, в результате процессов возгонки или диссоциации. Сколько-нибудь существенной роли эти явления не играют в строго твердофазовых реакциях, осуществляемых за счет непосредственного взаимодействия между твердыми веществами.

Основными доводами, подтверждающими правомерность этого утверждения Г. Таммана и И. Хедвала, были следующие:

1) наличие взаимодействия между сухими реагентами;

2) реализация реакции при температурах более низких, чем температуры плавления исходных реагентов и возможные эвтектические температуры;

3) наличие реакции при таких температурах, когда образование газа в результате разложения или возгонки любого реагента почти незаметно или протекает с ничтожной скоростью;

4) ничтожность, а в ряде случаев отсутствие влияния давления газа над твердой смесью на скорость взаимодействия реагентов;

5) возможность описания скорости реакции в смесях кристаллических тел с помощью уравнений диффузионной кинетики, выведенных на основании представлений о строго твердофазовом протекании этих реакций;

6) отсутствие связи между температурой заметной скорости диссоциации данной соли и температурой заметной скорости ее взаимодействия с оксидом.

Изложенные положения, составляющие основу учения Таммана — Хедвала о твердофазовых процессах, сыграли в свое время существенную роль в изучении реакций между твердыми веществами и послужили надежной базой для постановки дальнейших исследований твердофазового взаимодействия.

В результате работ К. Вагнера, Г. Хюттига, В. Яндера, П. П. Будникова, А. С. Бережного, А. М. Гинстлинга, В. Ф. Журавлева и других были развиты и существенно дополнены некоторые из положений теории Таммана — Хедвала. Вместе с тем были получены результаты, которые позволили достаточно критично отнестись к некоторым утверждениям Таммана — Хедвала.

Обстоятельный анализ недостаточной обоснованности некоторых из этих утверждений, выполненный П. П. Будниковым и А. М. Гинстлингом в их монографии «Реакции в смесях твердых веществ», выявил ограниченную справедливость некоторых положений теории Таммана — Хедвала. Самым слабым местом этой теории, по мнению П. П. Будникова и А. М. Гинстлинга, является игнорирование того весьма существенного обстоятельства, что лишь часть реальных процессов, протекающих в смесях кристаллических тел при нагревании, относится к строго твердофазовым, очень многие из них на самом деле протекают при участии газовой и жидких фаз.

Большой вклад в развитие представлений о механизме реакций, протекающих при нагревании твердых веществ, внес К. Вагнер. По К. Вагнеру, диффузия и, следовательно, реакции в твердых телах осуществляются главным образом за счет подвижности ионов и электронов. Различные ионы решетки перемещаются с разной скоростью, в частности, подвижность анионов, как правило, ничтожно мала в сравнении с подвижностью катионов. Из этого следует, что диффузия и реакции в твердых телах осуществляются в основном за счет перемещения катионов, при этом может иметь место диффузия одноименных катионов в одном направлении и встречная диффузия разноименных катионов. В последнем случае и скорости перемещения, и заряды разноименных ионов, диффундирующих друг другу навстречу, могут быть различны. Электронейтральность тела при таком перемещении катионов, так же как и при одностороннем движении ионов, сохраняется за счет движения электронов. Так, например, перемещение нескомпенсированного катиона Me^{2+} в одном направлении сопровождается перемещением двух электронов в противоположном направлении.

Средняя скорость перемещения ионов и электронов и соответственно скорость всего процесса появления новообразования может быть рассчитана, по К. Вагнеру, на основе электронной и ионной проводимости и чисел переноса.

Для доказательства справедливости рассмотренного механизма К. Вагнер собрал специальную установку (рис. 81) и провел следующий весьма выразительный эксперимент. В качестве модельной реакции было рассмотрено взаимодействие серебра с серой с образованием сульфида серебра. В установке серебряную пластину изолировали от расплавленной серы двумя одинаковыми слоями.

Установлено, что при нагревании всей системы, например до температуры выше 220°С в течение часа, масса серебра уменьшилась на 108 мг, слой *I* увеличился на 2 мг, а слой *II* — на 126 мг.

Стехиометрическая масса Ag_2S, рассчитанная исходя из полного взаимодействия с серой всего серебра, потерянного металлической пластинкой, должна была составить 124 мг. Таким образом, видно, что продукт взаимодействия образуется только в слое *II*, а это значит, что реакция протекает фактически на границе фаз $(Ag_2S)II/S$, т. е. на границе жидкой серы и слоя $IIAg_2S$. Следовательно, серебро переносится через слой сульфида серебра к границе раздела Ag_2S с серой, в то время как сера через них не проходит. К. Вагнер объяснил механизм массообмена в этой реакции следующим образом. В результате диффузии в слоях Ag_2S устанавливается градиент концентрации избыточных ионов Ag^+, для сохранения электрической нейтральности происходит перемещение электронов.

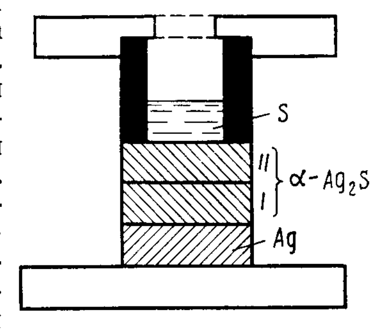


Рис. 81. Схема экспериментальной установки К. Вагнера

На границе соприкосновения Ag_2S с серой электроны превращают атомы серы, адсорбированные на поверхности Ag_2S, в ионы, которые и занимают соответствующие места в анионной решетке. Ионы Ag^+, достигая границ раздела, занимают места вновь созданных дырок в катионной решетке. Граница раздела Ag_2S/S по мере течения реакции перемещается в направлении серы. Лимитирующим эту реакцию процессом является диффузия Ag^+ через Ag_2S.

Аналогичным образом происходит массопередача при синтезе некоторых алюминатов, силикатов и других оксидных соединений.

1.5. ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ПРИ ТВЕРДОФАЗОВОМ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ

Исследованиями В. Яндера, А. С. Бережного, Н. А. Торопова и других показано, что важнейшей особенностью многих твердофазовых взаимодействий является ступенчатое протекание процесса. Если при взаимодействии между реагентами может возникать не одно, а несколько соединений, то процесс образования конечного продукта проходит через ряд стадий, причем последовательность образования промежуточных продуктов не зависит от соотношения между реагентами в исходной смеси.

В данной конкретной смеси реагентов первично образующаяся фаза представлена определенным соединением, отличающимся от других возможных в системе соединений наиболее высокой температурой кристаллизации и сравнительной простотой кристаллического строения. Первично возникшая фаза при увеличении продолжительности термообработки реагирует далее с одним из компонентов смеси, причем могут возникать промежуточные продукты, ко-

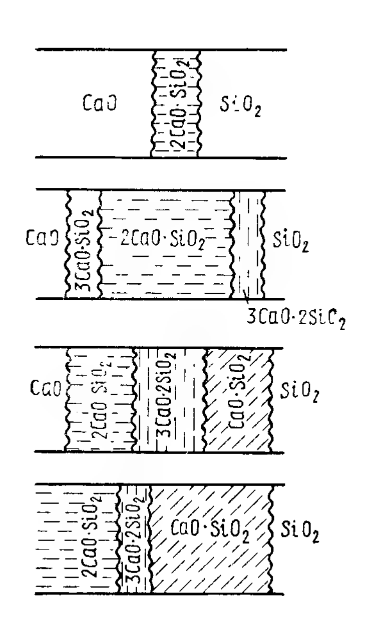


Рис. 82. Основные стадии образования метасиликата кальция

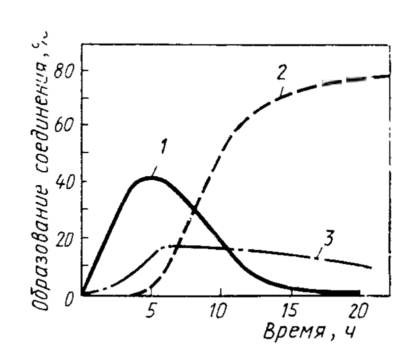


Рис. 83. Последовательность образования соединений в смеси $CaO+SiO_2$ (1 : 1):
1 — Ca_2SiO_4; *2* — $CaSiO_3$; *3* — $Ca_3Si_2O_7$

торые иногда реагируют с первым соединением или между собой и, наконец, образуется конечный целевой продукт.

Многочисленные экспериментальные исследования твердофазового синтеза технически важных силикатов, алюминатов, ферритов двухвалентных металлов показали, что даже в простейших бинарных системах типа $MeO—SiO_2$, $MeO—Al_2O_3$, $MeO—Fe_2O_3$ синтез протекает через несколько стадий.

Основные стадии процесса образования метасиликата кальция представлены на рис. 82. Из рисунка видно, что при взаимодействии кремнезема с оксидом кальция, взятых в соотношении 1 : 1, вначале образуется ортосиликат кальция, наряду с которым в дальнейшем возникает и пиросиликат кальция. Лишь на последующих стадиях начинается энергичное образование метасиликата кальция, состав которого отвечает соотношению компонентов в исходной смеси.

Количественное изменение состава фаз в смеси $CaO+SiO_2$ (1 : 1) при 1200°C и различной продолжительности экспозиции иллюстрирует рис. 83. Из рисунка вытекает следующая стадийность процесса образования метасиликата кальция:

$$2CaO + SiO_2 \rightarrow Ca_2SiO_4$$

$$3CaO + 2SiO_2 \rightarrow Ca_3Si_2O_7$$

$$Ca_2SiO_4 + SiO_2 \rightarrow 2CaSiO_3$$

$$Ca_3Si_2O_7 + SiO_2 \rightarrow 3CaSiO_3$$

Сходная картина наблюдается и при взаимодействии кремнезема с оксидом магния. Независимо от того, что соотношение MgO

и SiO_2 в исходной смеси предполагает образование метасиликата магния в качестве первичного продукта взаимодействия, всегда на первой стадии возникает ортосиликат магния. Первоначальное образование последнего объясняется простотой построения, присущей ортосиликату магния решетки островного типа с изолированными радикалами $[SiO_4]^{4-}$, по сравнению с цепочечной решеткой полимерных метасиликатов, содержащих группы $[SiO_3]^{2-}$. Метасиликат образуется за счет реакции между ортосиликатом магния и избыточным кремнеземом:

$$2MgO + SiO_2 \rightarrow Mg_2SiO_4$$

$$Mg_2SiO_4 + SiO_2 \rightarrow 2MgSiO_3$$

Еще более сложным является механизм химических превращений в смесях, содержащих три и более компонентов. Например, схема образования кальциевой разновидности полевых шпатов — анортита $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$, существующего в качестве самостоятельной фазы в системе $CaO—Al_2O_3—SiO_2$, при синтезе из оксидов включает следующие этапы взаимодействия и отдельные стадии:

$$m\,CaO + n\,Al_2O_3 \rightarrow m\,CaO \cdot n\,Al_2O_3$$

Как правило, соотношение CaO и Al_2O_3 в первично возникающей фазе отвечает алюминату $CaO \cdot Al_2O_3$:

$$2CaO + SiO_2 \rightarrow 2CaO \cdot SiO_2$$

$$m\,CaO + n\,Al_2O_3 + SiO_2 \rightarrow 2CaO \cdot SiO_2 + CaO \cdot Al_2O_3$$

$$2CaO \cdot SiO_2 + Al_2O_3 \rightarrow CaO \cdot Al_2O_3 + CaO \cdot SiO_2$$

$$CaO \cdot Al_2O_3 + CaO \cdot SiO_2 \rightarrow 2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$$

$$2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2 + 2SiO_2 \rightarrow CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 + CaO \cdot SiO_2$$

Рассмотренный весьма сложный ход реакций твердофазового взаимодействия затрудняет математическое описание их кинетики. Вследствие этого до настоящего времени при описании кинетики твердофазового взаимодействия используют часто полуэмпирические зависимости, весьма приближенно описывающие кинетику взаимодействия тех или иных конкретных сочетаний твердых веществ.

1.6. КИНЕТИКА ТВЕРДОФАЗОВЫХ РЕАКЦИЙ

Начало исследований кинетики твердофазовых реакций было положено работами Г. Таммана, который, изучая взаимодействие между тонкими пластинками оксидов меди и вольфрама, установил, что скорость роста слоя продукта в изотермических условиях может быть выражена дифференциальным уравнением

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_1}{t}, \qquad (6)$$

или

$$x = k_1 \ln t + c, \qquad (7)$$

где x — толщина слоя продукта; t — время; k_1 — константа, зависящая от свойств реагентов и условий процесса.

Несколько позднее. В. Яндером, решившим диффузионное уравнение Фика, в предположении, что: 1) лимитирующая стадия твердофазового процесса — диффузия реагентов через слой продукта взаимодействия; 2) диффузионные слои на поверхности зерен порошкообразных реагентов являются плоскими, было получено уравнение

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_2}{x}, \tag{8}$$

или

$$x = k_3\sqrt{t},$$

$$x^2 = k_4 t. \tag{9}$$

где k_2 — константа, зависящая от свойств реагентов и условий процесса.

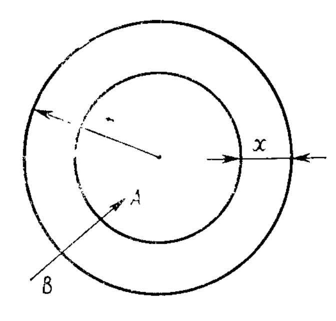


Рис. 84. Схема твердофазовой реакции между компонентами А и В по В. Яндеру:

r — начальный радиус частиц компонента А; x — толщина слоя продукта реакции

Для описания кинетики твердофазовых реакций можно использовать дифференциальное уравнение, представляющее собой комбинацию уравнений (6) и (8),

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_5}{xt}, \tag{10}$$

или

$$x^2 = k_6 \ln t, \tag{11}$$

где k_5 — константа, определяемая природой исходных реагентов и условиями процесса.

Сложность экспериментального определения толщины слоя x продукта реакции затрудняет использование уравнений (8), (10) для обработки данных по кинетике твердофазовых реакций.

В связи с этим были предприняты попытки связать толщину слоя продукта реакции и степень химического превращения одного из компонентов реакции. Первые работы в этом плане принадлежат В. Яндеру. Схема твердофазовой реакции по В. Яндеру представлена на рис. 84. Он исходил из предположения, что: 1) порошкообразный компонент А состоит из одинаковых по размеру сферических зерен с начальным радиусом r;

2) образующийся продукт реакции АВ имеет толщину, равную x, непрерывно возрастающую в ходе процесса;

3) диффузия компонента В к компоненту А через слой образовавшегося продукта лимитирует кинетику процесса в целом;

4) продукт реакции не образует твердых растворов с исходными реагентами;

5) отношение объема продукта к объему прореагировавшего материала близко к единице;

6) коэффициент диффузии частиц не изменяется во времени, а активность реагентов на границе реакционного слоя остается постоянной;

7) толщина слоя продукта изменяется во времени по параболическому закону.

Из рис. 84 следует, что объем материала V, не прореагировавшего к моменту t_0, чисто геометрическим путем может быть вычислен по уравнению

$$V = {}^4/_3\pi (r - x)^3,$$

где x — толщина диффузионного слоя.

Однако объем непрореагировавшего вещества может быть выражен как

$$V = {}^4/_3\pi r^3 (1 - G),$$

где G — доля объема материала, который уже прореагировал.

Объединяя рассмотренные уравнения и решая их относительно толщины слоя x, получим

$$x = r\left(1 - \sqrt[3]{1 - G}\right). \tag{12}$$

Подставляя выражение (12) в уравнения (7), (9), (11), получаем кинетические соотношения, связывающие степень протекания реакций со временем процесса:

$$\left(1 - \sqrt[3]{1 - G}\right) = k_7 \ln t,$$

$$\left(1 - \sqrt[3]{1 - G}\right)^2 = k_8 t, \tag{13}$$

$$\left(1 - \sqrt[3]{1 - G}\right)^2 = k_9 \ln t.$$

Уравнение (13) принято называть уравнением Яндера. Его применимость для описания конкретного твердофазового процесса проверяется с помощью графиков зависимости $\left(1 - \sqrt[3]{1 - G}\right)^2 = F(G)$ (функция Яндера) от продолжительности взаимодействия t, а также константы Яндера $k_Я$ от степени превращения G (рис. 85).

Линейный ход этих зависимостей свидетельствует о применимости для описания кинетики твердофазовых реакций уравнения Яндера. Согласно мнению большинства исследователей уравнение Яндера удовлетворительно описывает процесс лишь при малых степенях превращения $G = 0{,}2, ..., 0{,}4$. Это является, по-видимому, следствием формального перенесения закономерностей, описывающих твердофазовые реакции в плоских слоях (параболический закон роста слоя продукта) на случай сферической диффузии.

А. М. Гинстлинг и Б. И. Броунштейн рассмотрели кинетическую модель, использовав основные предпосылки В. Яндера, за

исключением предположения о параболическом законе роста слоя продукта. Эту модель иллюстрирует рис. 86. В соответствии с этой моделью скорость увеличения слоя продукта при односторонней диффузии (B→A) в сферическом зерне выражается уравнением

$$\frac{dx}{dt} = k_{10} \frac{r_0}{x(r_0 - x)}.$$

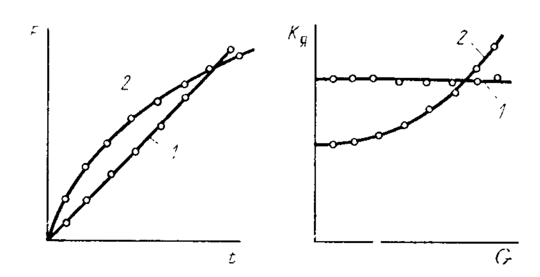


Рис. 85. Графические способы проверки применимости кинетического уравнения Яндера:

1 — уравнение Яндера применимо; 2 — уравнение Яндера неприменимо

Интегрирование этого уравнения приводит к выражению

$$x^2 \left(1 - \frac{2}{3} \frac{x}{r}\right) = k_{11}t.$$

Выразив x через степень превращения G одного из компонентов, получим

$$1 - \frac{2}{3} G - (1 - G)^{2/3} = k_{12}t, \qquad (14)$$

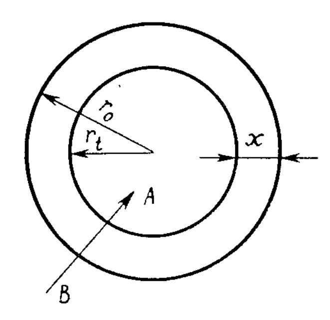


Рис. 86. Схема твердофазовой реакции между компонентами A и B по Гинстлингу — Броунштейну:

r_0 и r_t — радиус частиц компонента A в начальный момент времени и в момент t соответственно; x — толщина слоя продукта реакций

известное в литературе как **уравнение Гинстлинга — Броунштейна**. Следует отметить, что и уравнение Яндера (13), и уравнение (14) Гинстлинга — Броунштейна основаны на одном и том же исходном положении: скорость твердофазового процесса обратно пропорциональна толщине слоя продукта реакции. Различие в подходах состоит лишь в том, что В. Яндер рассматривает диффузию, приводящую к образованию продукта реакции на плоской границе раздела фаз, а Гинстлинг — Броунштейн решают задачу о диффузии в сферическом зерне.

Модификация уравнения Яндера, предложенная В. Ф. Журавлевым с сотр., основана на предположении, что скорость твердофазового процесса обратно пропорциональна толщине слоя продукта (как у В. Яндера) и прямо пропорциональна доле диффундирующего компонента, не вступившего в реакцию:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_{13}D}{x}(1 - G). \qquad (15)$$

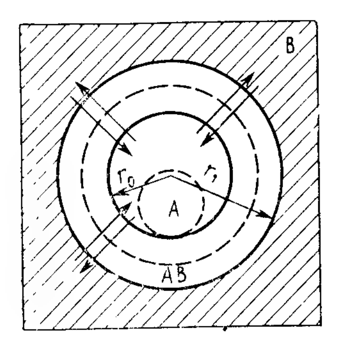


Рис. 87. Схема твердофазовой реакции между компонентами A и B по анти-Яндеру (направление диффузии A→B)

Рис. 88. Схема твердофазовой реакции между компонентами A и B по Вагнеру (направление диффузии A⇄B)

Это уравнение учитывает изменение концентрации диффундирующего вещества по мере протекания реакции. Заменив x на $r\left(1 - \sqrt[3]{1 - G}\right)$ и проинтегрировав (15), получаем

$$\left(\sqrt[3]{\frac{1}{1 - G}} - 1\right)^2 = k_{14}t$$

(**уравнение Журавлева — Лесохина — Темпельмана**).

Все рассмотренные модели и уравнения кинетики твердофазовых реакций были получены, исходя из предположения об образовании продукта путем односторонней диффузии покрывающего компонента в глубь зерен, покрытых продуктом реакции. По мере изучения все большего числа реакций в смесях твердых веществ выявилось, однако, что могут иметь место: 1) реакции, которые осуществляются за счет односторонней диффузии частиц реагента A через слой продукта наружу к поверхности раздела фаз, где и происходит рост слоя продукта AB; 2) реакции, когда продукт реакции образуется путем противодиффузии реагентов через слой продукта реакции. В первом случае говорят о модели анти-Янде-

ра (рис. 87), а во втором — о модели Вагнера (рис. 88). Очевидно что и для первой, и для второй реакций могут быть выведены соответствующие кинетические уравнения:

$$[(1 + G)^{1/3} - 1]^2 = k_{15}t,$$

$$1 + {}^2/_3G - (1 + G)^{2/3} = k_{16}t.$$

На примере синтеза многих оксидных соединений разных классов (силикаты, алюминаты, титанаты, ферриты и т. д.) показано, что рассмотренные кинетические уравнения удовлетворительно описывают кинетику отдельных твердофазовых реакций или их стадии, однако ни одно из них не является универсальным. Для одной реакции или стадии процесса подходит одно, а для другой — другое.

1.7. ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ТВЕРДОФАЗОВОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НА ЕГО СКОРОСТЬ

Активное состояние реагентов и его роль в твердофазовых процессах. Специфическая особенность твердых веществ заключается в том, что их реакционная способность не определяется однозначно химическим или фазовым состоянием. Она зависит не только от химической или фазовой индивидуальности твердых тел, но и от состояния кристаллической решетки, которая практически всегда имеет те или иные отклонения от идеального состояния из-за наличия различного рода дефектов.

Ю. Д. Третьяков предложил считать нормальным такое состояние твердых тел, дефектность которых обусловлена собственной разупорядоченностью решетки, являющейся однозначной функцией параметров состояния. К активным же следует относить состояния твердых тел, характеризующиеся наличием неравновесных дефектов.

Мерой активности является избыток ее свободной энергии по отношению к фазе тождественного состава, которая находится в нормальном состоянии. Следует отметить, что активность реагентов в конкретном физико-химическом процессе определяется не только абсолютной величиной избытка свободной энергии, но и в значительной степени энергетическим вкладом различных видов структурных несовершенств, включая свободную поверхность, точечные и линейные дефекты (дислокации), микронапряжения и т. д.

Хотя в реальных условиях все виды неравновесных дефектов присутствуют в решетке одновременно, доминирующую роль обычно выполняет какая-либо одна разновидность, вследствие чего степень и природа активности в каждом конкретном случае будут различны.

Направленно варьируя условия обработки реагентов, можно

сделать преобладающим один тип дефектов по отношению к другим и, таким образом, контролируемым образом воздействовать на процессы твердофазового взаимодействия. Практическая значимость такого подхода очевидна, поэтому в настоящее время применяют различные пути для активирования смесей в процессе взаимодействия.

Влияние природы реагентов. Наиболее часто используемыми путями воздействия на ход твердофазовых процессов являются изменения химического и термического прошлого, т. е. способа приготовления исходных реагентов.

Многочисленные экспериментальные и практические данные показывают, что реакционная способность определяется как природой химического процесса, благодаря которому формируется реагент, так и условиями проведения этого процесса.

Ю. Д. Третьяковым это было убедительно продемонстрировано на примере получения порошкообразного оксида железа, используемого в качестве исходного реагента при синтезе ферритов. Порошкообразный оксид железа, соответствующий однофазному гематиту, был приготовлен разложением нитрата, карбоната, оксалата, сульфата и окислением пентакарбонила железа. В табл. 21 представлены основные результаты исследования влияния способа получения на реакционную способность и спекание порошков оксида железа.

Все модельные процессы, использованные для оценки активности оксида железа, можно разделить на три группы:

1) протекающие без изменения структуры оксидов (катализ, адсорбция);

2) сопровождающиеся полным разрушением структуры оксида железа (растворение в кислотах, ферритообразование);

3) в результате которых структура не разрушается, но значительно упорядочивается по сравнению с исходным состоянием (спекание).

Из данных табл. 21 видно, что для достижения максимальной адсорбционной и каталитической активности, определяемой в первую очередь степенью несовершенства формы и общей поверхностью частиц порошка, необходимо, чтобы температура прокаливания (для данного вида сырья) была возможно ниже и близка к температуре формирования гематита, а скорость нагревания до максимальной температуры — максимальной при минимальной продолжительности нагревания. Этим требованиям лучше всего соответствует железо, полученное разложением оксалата.

Скорость процессов растворения и ферритообразования определяется в основном дисперсностью частиц и степенью несовершенства их внутренней структуры. Условия, при которых эти требования выполняются наилучшим образом, можно сформулировать так: температура термообработки должна быть возможно ближе к температуре формирования гематита для данной соли и немного ниже температуры ферритообразования.

Таблица 21. **Зависимость между способом получения FeO и его реакционной способностью**

Исходное сырье	Температура прокаливания, °С	Каталитическая активность, %	Адсорбция красителя, мг/г	Продолжительность растворения в HCl (1/1), с	Ферритообразование при 500°С, %	Плотность, $\times 10^3$ кг/м³ при			
						20°С	1200°С	1250°С	1300°С
Карбонат железа	400	65,6	0,10	20	73,0	2,07	4,71	4,74	4,84
	600	30,5	0,08	60	71,1	—	—	4,80	—
	850	20,7	0,03	180	65,0	2,88	4,73	4,93	4,98
	1000	17,6	—	730	29,1	—	—	4,56	4,63
Оксалат железа	400	68,0	0,11	150	89,2	2,55	4,64	4,70	4,75
	600	50,1	0,08	180	83,4	—	—	4,62	—
	850	27,1	0,02	220	58,1	2,81	4,89	4,95	4,97
	1000	18,5	Не адс.	300	37,0	—	—	4,86	4,88
Нитрат железа	400	50,7	0,06	20	97,2	2,52	4,20	4,30	—
	600	40,2	Не адс.	160	90,9	—	—	4,41	—
	850	11,3	»	520	69,1	3,13	4,35	4,49	—
	1000	7,1	»	730	41,0	—	—	4,48	—
Пентакарбонил железа	400	60,3	0,08	40	65,3	—	—	4,28	4,30
	600	27,3	0,08	50	61,1	—	—	4,56	—
	850	26,1	Не адс.	200	46,0	—	—	4,40	4,44
	1000	12,0	»	1000	24,2	2,98	4,50	4,57	4,75
Сульфат железа	850	13,0	Не адс.	500	60,2	2,98	4,50	4,57	4,75
	1000	5,0	»	830	43,1	3,20	4,22	4,23	4,50

Лучше других образцов в рассматриваемом плане оказывается оксид железа, полученный разложением нитрата, с участием которого ферритообразование протекает весьма интенсивно.

Наконец, для успешного протекания процессов третьей группы (спекание) необходимо осуществить термическую обработку так, чтобы температура формирования гематита была возможно выше, а температура термообработки существенно не превышала температуру формирования гематита.

Таким образом, и химизм процесса, и условия его проведения являются теми рычагами, которые позволяют технологу разумно строить как процесс подготовки полупродуктов для получения тех или иных материалов, так и осуществлять синтез веществ с заданным комплексом свойств.

Влияние микродобавок, активирование твердых фаз путем их легирования. Этот способ повышения активности твердых веществ заключается в подборе и введении в состав термообрабатываемой

шихты небольших количеств других реагентов (микродобавок). Эффект микродобавки определяется ее природой, концентрацией и характером распределения в матрице. Чаще всего прибегают к использованию таких веществ, которые образуют в матрице твердые растворы. Растворяясь в матрице, добавка изменяет концентрацию точечных и линейных дефектов и тем самым диффузионную подвижность структурных элементов решетки. Концентрируясь на дислокациях, примесные атомы влияют на подвижность дислокации и тем самым на скорость процессов, имеющих дислокационный механизм.

Если микродобавка полностью растворима в матричном кристалле, то ее влияние обусловлено образованием атомных и электронных дефектов, сопровождающих всегда процесс формирования твердых растворов, независимо от того, какой вид твердых растворов формируется.

Значительная активность твердофазовых реагентов иногда достигается за счет введения микродобавок, образующих с матрицей химические соединения. Например, для получения оптически прозрачной керамики на основе Al_2O_3 в шихту вводят 0,2...0,3% (мас.) MgO. Механизм влияния этой добавки заключается во взаимодействии MgO и Al_2O_3, приводящем к образованию шпинели $MgAl_2O_4$, которая располагается по границе зерен Al_2O_3, препятствуя тем самым процессам неконтролируемой рекристаллизации вплоть до завершения спекания и получения светопрозрачного материала.

Микродобавки могут включать легкоплавкие соединения, нерастворимые в матрице и не образующие с ней химических соединений, но обладающие способностью заметно растворять вещество матрицы. Такие добавки равномерно распределяются по границам зерен в виде тонких жидких прослоек, что приводит к увеличению степени контакта между реагирующими частицами и в конечном итоге к возрастанию скорости взаимодействия.

Диспергирование исходных реагентов и их смесей как средство активирования. В технологии использование механических воздействий как средства активирования твердофазового взаимодействия является одним из наиболее распространенных, хорошо отработанных способов. Причем из различных возможных видов механических воздействий чаще всего используется диспергирование или измельчение. Этот процесс осуществляют в шаровых, вибрационных и других помольных агрегатах. Под воздействием мелющих тел твердые частицы претерпевают сначала упругую, а затем и пластическую деформацию, в результате чего в отдельных сечениях развиваются напряжения, превышающие прочность материала, и происходит диспергирование частиц на более мелкие. Изменение размера частиц — не единственный результат механического воздействия в процессе помола. При измельчении происходят изменения кристаллической структуры и энергетического состояния поверхностных слоев частиц, наблюдается эмиссия электронов и другие явления.

Существует следующая модель процесса механического активирования, известная как деформационная модель плазмы (рис. 89). Согласно этой модели на границе двух сталкивающихся тел существует область высокого беспорядка, в которой непрерывно образуются дислокации, концентрирующиеся в предповерхностном слое. Между двумя сильно деформированными поверхностными слоями возникает плазма, которая испускает электроны и световые волны. Благодаря состоянию возбуждения в области плазмы происходят химические реакции и перенос вещества между соударяемыми и трущимися телами. Известны примеры настолько сильного влияния механического воздействия на реакционную способность твердых веществ, в результате которого некоторые реакции идут в нарушение требований равновесной термодинамики.

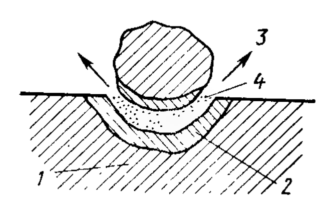


Рис. 89. Схема механохимических процессов по Тиссену:

1 — недеформированный материал; *2* — сильно деформированный поверхностный слой; *3* — экзоэлектронная эмиссия; *4* — плазма

Общий ход механохимической реакции можно изобразить с помощью схемы, показанной на рис. 90. В соответствии с данной схемой (рис. 90, *а*) без механического активирования реакция не происходит или же наблюдается незначительное превращение (участок *1*). При механическом воздействии реагенты активируются и степень превращения увеличивается (участок *2*), затем следует период стационарного течения реакции (участок *3*), отвечающий выбранным условиям обработки. После прекращения механического воздействия активность обрабатываемого твердого вещества и скорость реакции падают (участок *4*).

Реакции, реагенты которых благодаря механическому воздействию приходят в состояние высокого возбуждения (плазменный процесс), характеризуются резким подъемом скорости в начале механической обработки и столь же крутым спадом в конце обработки (рис. 90, *б*).

Рассмотренная модель — лишь одно из возможных объяснений процесса механохимической активации твердых тел. Существуют и другие модели, однако все они пока что не прошли надлежащей проверки временем.

Предварительная механическая обработка в целях активирования приводит к изменению гранулометрического состава смеси твердых веществ. Влиянию гранулометрического состава кристаллических тел на процессы, протекающие при нагревании их смесей, посвящено довольно большое число исследований. Обобщение основных полученных результатов, выполненное П. П. Будниковым и А. М. Гинстлингом, показало, что равномерность и степень измельчения кристаллических реагентов оказывают влияние на следующие параметры твердофазовых процессов:

1) площадь поверхности и поверхностную энергию зерен;
2) температуру, теплоту плавления и растворения;
3) интенсивность теплообмена с окружающей средой;
4) скорость растворения, возгонки, диссоциации и химического взаимодействия с другими реагентами;
5) толщину слоя продукта, возникающего на зернах в процессе химического взаимодействия, и обусловленную ею скорость диффузии через этот слой;

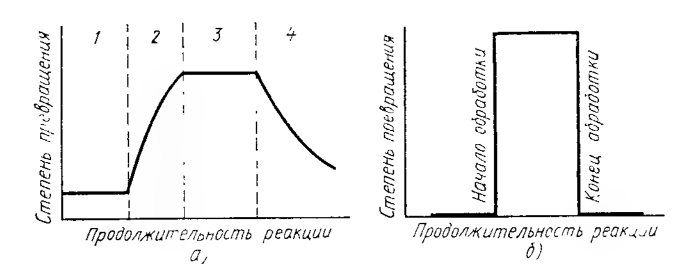


Рис. 90. Схема протекания механохимической реакции:

***а* — с периодами индукции и затухания; *б* — без периода индукции и затухания (плазменный процесс)**

6) свойства кристаллических продуктов реакции — физико-механические, тепловые, электрические и др.;
7) поведение (эффективность действия) ускорителей реакций между твердыми веществами;
8) экономику процесса.

Кинетику реакций в твердых телах определяют в основном первый, четвертый и пятый параметры. Действительно, при прочих равных условиях скорость гетерогенного взаимодействия между веществами пропорциональна площади поверхности контакта реагирующих фаз. Однако следует помнить, что эта площадь необязательно идентична площади непосредственного соприкосновения между зернами кристаллических реагентов.

Когда процесс взаимодействия между зернами кристаллических реагентов протекает при участии жидкой или газовой фазы, площадь реакционной поверхности в начале реакции равна или близка площади полной поверхности зерен одного из реагентов.

Для ускорения процесса взаимодействия следует развивать полную поверхность зерен соответствующего реагента путем уменьшения их размеров. Уменьшение размера зерен очень часто приводит к повышению скорости процесса также за счет уменьшения толщины диффузионного слоя продукта реакции. Следует особо отметить, что лишь в отдельных конкретных случаях скорость реакции может зависеть от размера зерен какого-либо одного из компонентов. В практических условиях чаще всего таким компо-

нентом является вещество, покрываемое слоем продукта в процессе реакции. В общем случае скорость твердофазовых реакций может зависеть от размера зерен всех исходных компонентов и любого их сочетания.

Практическое значение диспергирования заключается в том, что оно, способствуя увеличению площади реакционной поверхности и уменьшению среднего пути внутренней диффузии при уменьшении размера зерен, не только благоприятно сказывается на производительности печи, но и приводит к снижению температуры процесса и расхода топлива или энергии.

Следует, однако, помнить, что уменьшение размера зерен связано с увеличением расходов на измельчение, благодаря чему возникает вопрос о рациональной степени измельчения компонентов индивидуально применительно к каждому конкретному виду продукции.

Роль минерализаторов. Для ускорения твердофазовых реакций в реакционную смесь вводят кроме легирующих добавок специально подбираемые вещества, которые в отличие от катализаторов, используемых в тех же целях в реакциях других типов, называют минерализаторами. Присутствие таких добавок изменяет условия реакции по сравнению с ее протеканием в смеси чистых реагентов и, естественно, оказывает влияние на реакцию, в частности на ее скорость и свойства получаемого продукта. Влияние минерализаторов в зависимости от свойств реагентов и условий процесса может быть весьма разнообразным как по своему характеру и направлению, так и по интенсивности.

Оценивая возможные влияния минерализаторов на реакции в смесях твердых веществ, следует учитывать, что минерализаторы могут оказать влияние на все элементарные процессы или стадии, составляющие эти реакции, причем на одних стадиях действие минерализатора может оказываться весьма сильно, на других — в меньшей степени или не сказываться вообще. Результирующее действие минерализатора зависит от сравнительной эффективности его влияния на различные стадии. Это результирующее действие определяется в первую очередь влиянием минерализатора на лимитирующую стадию реакции.

Из изложенного очевидно, что общее влияние минерализатора на ту или иную реакцию в твердой смеси может быть предсказано, если известны направление, механизм и сравнительная эффективность действия этого минерализатора на отдельные стадии реакции.

Один из наиболее типичных вариантов действия минерализаторов заключается в их способности образовывать более или менее легкоплавкую смесь с одним или несколькими компонентами шихты. Появление расплава существенно увеличивает площадь поверхности соприкосновения между реагентами, скорость диффузии и в том случае, если процесс протекает в диффузионной области, скорость всего процесса.

Даже незначительная добавка минерализатора — плавня может постепенно перевести в жидкую фазу большую массу реагента и способствовать интенсивному протеканию реакции. Эффективность применения ускоряющей добавки в различных условиях неодинакова. Температурный интервал эффективного действия такой добавки ограничен, с одной стороны, температурой плавления какого-либо компонента или компонентов T_1, с другой — температурой T_2 появления жидкой фазы в такой смеси в отсутствие минерализатора (рис. 91). Поэтому действие на один и тот же процесс при какой-либо температуре разных добавок к реакционной смеси может быть весьма различным. При оценке эффективности действия минерализаторов большую роль играет и продолжительность экспозиции. Эффективность действия на процесс какого-либо из минерализаторов и тем более их сравнительная характеристика могут быть оценены лишь в результате обстоятельного изучения кинетики процесса.

Рис. 91. Общий характер действия минерализатора — плавня — при различных температурах:

1 — без минерализатора; *2* — в присутствии минерализатора

Введение добавки (минерализатора) в реакционную смесь может не вызывать плавления, а приводить к возникновению твердых растворов в ней (этот случай разбирается при рассмотрении действия микродобавок).

Влияние внешних условий на скорость твердофазовых реакций. К числу основных параметров, оказывающих влияние на ход твердофазового взаимодействия, относится температура. Существенное влияние оказывают также давление и состав газовой среды.

Роль температуры. Вант-Гоффом установлено простое эмпирическое правило, согласно которому скорость реакции при повышении температуры на 10° возрастает в 2—4 раза. Константы скорости реакции растут с повышением температуры. Эта зависимость определяется соотношением

$$k = Ae^{-\frac{E}{RT}}, \qquad (16)$$

в котором величины A и E в зависимости от лимитирующей стадии реакции могут иметь различный физический смысл и значение.

Если процесс лимитируется собственно химическим взаимодействием, предэкспоненциальный множитель $A = PZ_0$, где P — вероятностный или стерический фактор; Z_0 — число соударений реагирующих частиц; E — энергия активации химического акта, зависящая от сил связи между частицами каждого из исходных веществ

и от сил отталкивания между сближающимися частицами, т. е. E — кажущаяся энергия активации твердофазовой реакции.

Если процесс протекает в диффузионной области, его скорость определяют коэффициентом диффузии $D = Ae^{-E_p/RT}$, где значение A зависит от частоты колебаний структурных элементов кристаллической решетки и среднего расстояния между их соседними положениями равновесия; E_p — энергия «разрыхления» решетки, зависящая от сил связи между ее структурными элементами.

Логарифмируя выражение (16), получим уравнение Аррениуса

$$\ln k = \ln A - \frac{E}{RT}$$

или

$$\lg k = b - \frac{a}{T},$$

где

$$b = \lg A, \quad a = \frac{E}{2{,}303R} = \frac{E}{4{,}575}.$$

Рис. 92. Зависимость константы скорости реакции от абсолютной температуры

Построив по экспериментальным данным график $\lg k$—$1/T$, получим зависимость, подобную представленной на рис. 92. Тангенс угла наклона прямой равен a, установив его, легко определить и числовое значение кажущейся энергии активации процесса.

В табл. 22 приведены значения величин E для некоторых реакций, используемых в технологии силикатных и родственных им неорганических материалов.

Таблица 22. **Значение энергии активации некоторых реакций**

Реакция	Условия	E, кДж/моль
$MgO + Al_2O_3 \rightarrow MgAl_2O_4$	Таблетированная порошкообразная смесь	172
$CaO + Al_2O_3 \rightarrow CaAl_2O_4$	То же	181
$CaCO_3 + MoO_3 \rightarrow CaMoO_4 + CO_2$	Порошкообразная смесь	132
$BaCO_3 + TiO_2 \rightarrow BaTiO_3 + CO_2$	Таблетированная порошкообразная смесь	235

По приведенным значениям энергий активации можно вычислить изменение скорости соответствующих реакций с температурой. Очевидно, что чем больше энергия активации процесса, тем больше влияние температуры на скорость процесса.

В случае диффузионного процесса, характеризующегося обычно малой энергией активации, его скорость сравнительно медленно меняется с температурой, примерно на 10...40% при изменении температуры на 10°. Когда лимитирующей стадией является собственно химическая реакция, температурная зависимость скорости реакции весьма существенна и соответствует примерно закономерности Вант-Гоффа: повышение температуры на 10° увеличивает скорость реакции в 2—4 раза и более.

На практике процесс по мере протекания может переходить из одной области (например, химической кинетики) в другую (диффузионную), поэтому следует ожидать появления различного характера зависимости скорости одного и того же процесса от температуры в разных температурных интервалах.

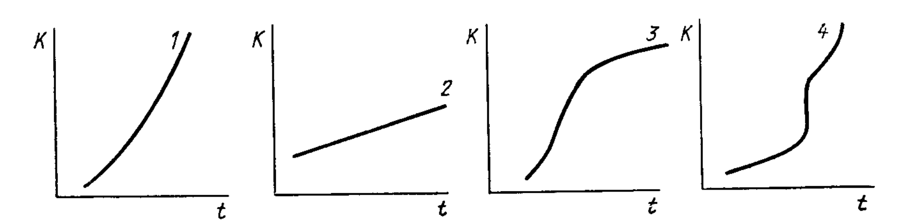


Рис. 93. Характер изменения скорости реакции от температуры в различных условиях:

1 — область химической кинетики; *2* — диффузионная область; *3* — постепенный переход из *1* в *2*; *4* — относительно резкий переход из *2* в *1*; k — константа скорости реакции; t — температура

Характер изменения скорости реакций от температуры в различных условиях по представлениям П. П. Будникова и А. М. Гинстлинга изображен на рис. 93.

В простейших случаях химической и диффузионной кинетики характер этой связи отображается соответственно кривыми *1* и *2*. Если имеет место переход процесса при повышении температуры в диффузионную область, константа скорости меняется соответственно кривой *3*. Если процесс переходит из диффузионной области в область собственно химического взаимодействия, скорость реакции в зависимости от температуры будет изображаться кривой *4*. Имеется большое число экспериментальных данных, свидетельствующих о правильности рассмотренных зависимостей.

Еще в начале 50-х годов Н. А. Тороповым, М. Ф. Чебуковым и И. Г. Лугининой были предприняты попытки интенсифицировать процессы твердофазового взаимодействия, проводя нагревание порошкообразных прессовок с повышенной скоростью. Суть их сводилась к резкому нагреву исходных образцов, который достигался за счет того, что термообрабатываемые образцы не разогревались вместе с печью, как это обычно делается, а помещались в нее после того, как она была разогрета до заданной температуры. Как выяснилось, такое небольшое изменение условий термообработки дает вполне определенный результат. Скорость процессов синтеза силикатов кальция возрастает примерно на 10...20%.

Интересные результаты получены и при воздействии на скорость твердофазовых процессов режима термообработки. Выявлена возможность существенного увеличения скорости этих процессов путем использования термоциклической обработки, особенно тогда, когда термоцикл включает температуру фазовых или полиморфных превращений, и реагенты непрерывно активируются благодаря перестройке кристаллической структуры.

По мнению Ю. Д. Третьякова, определенного положительного эффекта следует ожидать и для материалов, не имеющих фазовых превращений, если охлаждение в процессе термоциклирования производится с достаточно высокой скоростью (>50°С/мин). При этом в решетке создаются напряжения, снятие которых при вторичном нагревании должно интенсифицировать твердофазовый процесс. Следует помнить, однако, что для силикатных и оксидных материалов, характеризующихся низкой термодиффузией, возможности использования термоциклической обработки ограничены. В металловедении подобный вид термообработки используется с большим успехом.

Давление. Реакции в твердых телах могут осуществляться: а) в предварительно сжатой (спрессованной) порошкообразной смеси перед осуществлением в ней реакции; б) в смеси, к которой прикладывается давление в процессе самой реакции (горячее прессование).

Основные изменения порошкообразной массы, возникающие при ее сжатии, сводятся к изменению среднего расстояния между соседними зернами, их формы и площади полной и контактной поверхности. Характер этих изменений может быть различным в зависимости от состава смеси, первоначального взаимного пространственного расположения зерен, соотношения между их прочностью и др.

Изменение кинетики процесса в порошкообразной смеси может происходить в результате влияния давления на различные элементарные стадии твердофазового взаимодействия. Наибольшее влияние отмечено для процесса спекания, вместе с тем имеется много работ, в которых отмечено влияние предварительного брикетирования и на сам процесс химического превращения.

Например, Я. В. Ключаров с сотр., изучив влияние давления сжатия смеси на процесс синтеза магнезиально-глиноземистой шпинели $MgAl_2O_4$, показал, что повышение давления сжатия смеси в 10 раз (от $6\cdot10^7$ до $6\cdot10^8$ Па) увеличивало выход продукта реакции на 22% и на 82% увеличивало плотность образцов. За счет прессования порошков под давлением можно снизить температуру реакции на 150...200°С.

Если реакции в твердой смеси осуществляются при участии газовой или жидкой фазы, повышение давления сжатия исходной смеси может вообще не дать положительного эффекта и скорость реакции с повышением давления предварительного сжатия реакционной смеси может даже уменьшаться.

Таким образом, в физико-химическом аспекте роль давления брикетирования может быть достаточно противоречивой. В зависимости от состава реакционной смеси, физических свойств ее компонентов, формы и размеров их зерен давление может влиять на реакцию в разных направлениях и в различной степени. С технологической же точки зрения необходимость максимального использования полезного объема обжиговых агрегатов делает брикетирование обязательным элементом в большинстве реальных твердофазовых процессов.

Роль газовой среды. Изменение состава газовой среды — еще одна возможность активирования реакционных смесей в процессе твердофазового взаимодействия. Если реакционные смеси содержат элементы с переменной валентностью, то при изменении окислительного потенциала газовой среды изменяется и состав твердофазовых реагентов. Большой эффект достигается за счет чередующейся окислительной и восстановительной обработки реагентов. Эффект обработки тем значительней, чем ниже температура нагревания и выше склонность к образованию активных фаз.

Рассмотренные основные внешние параметры позволяют управлять процессами твердофазового синтеза в самых различных областях материаловедения непосредственно в заводской практике.

1.8. НОВЫЕ МЕТОДЫ РЕАЛИЗАЦИИ ТВЕРДОФАЗОВЫХ ПРОЦЕССОВ

Расплавотермический синтез. Одной из проблем сравнительно недалекой перспективы является разработка новых путей высокотемпературного синтеза твердых веществ в таких условиях, в которых традиционный газообразный теплоноситель будет заменен иным или устранен вообще. Такой ход развития промышленности силикатных и тугоплавких материалов предопределен, во-первых, нарастающим дефицитом различных видов органического топлива (газа, нефти), во-вторых, несомненными успехами в развитии атомной энергетики и реальными перспективами создания уже в начале XXI в. термоядерных установок для выработки электроэнергии.

Хорошие результаты можно получить при использовании обжиговых агрегатов с жидким (металлическим) теплоносителем, разогреваемым индукционным путем.

Термообработка в жидкой среде по сравнению с обработкой в печах с газовым теплоносителем отличается рядом преимуществ, важнейшие из которых таковы:

1) высокая интенсивность процессов теплоотдачи. Как показано работами в области ядерной энергетики, интенсивность теплопереноса в жидкой среде и особенно в среде металлических расплавов очень высока, поскольку коэффициент теплоотдачи α может достигать 11 630 кДж/(м$^2\cdot$К$\cdot$с), в то время как, например, во вращающихся печах α составляет 348 кДж/(м$^2\cdot$К$\cdot$с) в зоне

спекания, уменьшаясь к холодному концу печи до 23... 29 кДж/(м²·К·с);

2) возможность очень точно регулировать температуру обжига;

3) отсутствие разбавления газообразных продуктов разложения сырья топливными газами, которое позволяет получать наряду с силикатными материалами также газообразные химические продукты;

4) многократное уменьшение и даже полное устранение пылеуноса из обжигового агрегата. При обжиге в агрегате с жидким теплоносителем количество газов многократно уменьшается и, как минимум, в той же степени уменьшается количество пыли, выносимое из обжигового агрегата. Создание таких агрегатов, в которых пылеунос будет полностью исключен, становится реальностью;

5) при термообработке в среде металлических теплоносителей химические превращения идут с большой скоростью, что позволяет существенно сократить время пребывания материала в печи.

Выполненное в Ленинградском технологическом институте им. Ленсовета экспериментальное изучение твердофазовых превращений типа

$$т_{исх} \rightarrow т_1 + г, \quad т_1 + т_2 \rightarrow т_3, \quad т_1 + т_2 \rightarrow т_3 + г$$

показало исключительно высокую эффективность термообработки в расплавах чугуна или олова как средства синтеза твердых веществ. На примере реакций диссоциации карбонатов и дегидратации некоторых гидроксидов, твердофазового синтеза силикатов, алюминатов и других тугоплавких веществ была выявлена возможность ускорения соответствующих реакций в пределах от 5 до 300 раз. Об этом свидетельствуют данные, суммированные в табл. 23, а также приведенные в табл. 24, показывающие зависимость степени превращения от продолжительности термообработки в реакциях образования силикатов кальция, являющихся основными минералами портландцементного клинкера.

Как видно из табл. 24, скорость синтеза силикатов кальция в расплаве чугуна действительно весьма велика. Так, синтез ортосиликата при $T = 1773$ К практически завершается в течение 1 мин, оксиортосиликата при $T = 1883$ К в течение 20 мин. Это означает, что по сравнению с обычно используемыми условиями термообработки, при которых синтез этих веществ исчисляется многими часами, длительность процесса минералообразования сокращается примерно в 200—300 раз. Столь высокая эффективность термообработки в среде металлических расплавов является следствием ряда факторов:

1) с ростом темпов разогрева смесей кристаллических веществ, как это отмечалось еще в работах Н. А. Торопова, И. Г. Лугининой, М. Ф. Чебукова, занимавшихся резким обжигом, возрастает роль эффекта Хедвала благодаря реальной возможности совместить

Таблица 23. Кратность увеличения скорости некоторых химических превращений при термообработке в среде расплавов чугуна

Тип реакции	Объекты исследования	Конечный продукт	Температура обжига, К	Длительность обжига, с	Уравнение, описывающее кинетику процесса	Кратность увеличения скорости реакции
Реакции разложения	$CaCO_3$	CaO	1273	600	Ерофеева	4...8
	$CaMg(CO_3)_2$	$CaO+MgO$	1173	580	»	4...8
	$MgCO_3$	MgO	973	840	»	4...8
Реакции твердофазового синтеза	$2CaCO_3+SiO_2$	Ca_2SiO_4	1773	60	Таммана — Фишбека	250...300
	$3CaCO_3+SiO_2$	$Ca_3[SiO_4]O$	1873	1200	То же	30...100
	$12CaCO_3+7Al_2O_3$	$Ca_{12}Al_{14}O_{33}$	1663	1200	—	180
	$CaCO_3+Al_2O_3$	$CaAl_2O_4$	1663	300	Гинстлинга — Броунштейна	60
	$2MgCO_3+SiO_2$	Mg_2SiO_4	1773	1800	—	120

процессы разложения исходных реагентов и полиморфных переходов в них с основной реакцией минералообразования;

Таблица 24. **Зависимость количества непрореагировавшего CaO от условий синтеза силикатов кальция**

Время обжига в расплаве чугуна, с	Количество свободного CaO, % (мас.)	
	синтез Ca_2SiO_4 при T=1773 K	синтез $Ca_3(SiO_4)O$ при T=1873 K
30	16,9	52,2
60	0,3	24,2
180	0	15,8
300	0	11,0
600	—	4,9
1200	—	0,7

2) в рассматриваемых условиях термообработки намного возрастает возможность образования метастабильных микроэвтектик, ускоряющих процессы минералообразования;

3) в условиях расплавотермической обработки используется экзотермический эффект самих реакций минералообразования, поскольку выделяемая теплота практически полностью используется на реализацию комплекса химических превращений;

4) следует иметь в виду, что в условиях скоростного нагрева вероятно повышение активности исходных реагентов из-за изменения термодинамических свойств веществ. По мере увеличения скорости нагрева происходит отклонение свойств нагреваемого вещества от равновесных, что приводит к увеличению избыточной свободной энергии;

5) при осуществлении термообработки в расплаве практически отсутствует неизотермический участок взаимодействия, на котором в обычных условиях формируется до 50...70% продуктов реакции. Поскольку скорость реакций при низких температурах меньше, чем при высоких, то очевидно, что при высоких темпах нагрева условия минералообразования становятся более предпочтительными.

Таким образом, изменяя условия подвода теплоты, можно активно влиять на скорость химических превращений.

Высокочастотный обжиг. В обычных печных агрегатах термообрабатываемое изделие прогревается горячими газами снаружи и в нем устанавливается температурный градиент, направленный от центра зерна к периферии. В последнее десятилетие разработан способ синтеза силикатных материалов путем их обработки в поле токов высокой частоты, при которой происходит объемное тепловыделение за счет диэлектрических потерь в обрабатываемом материале, и температурный градиент изменяет свое направление на обратное. При диэлектрическом нагреве имеется возможность,

повышая напряженность электрического поля, увеличить скорость подъема температуры до 200°C в 1 мин и выше. Как отмечалось неоднократно, это весьма важно, так как высокий темп подъема температуры оказывает существенное влияние на скорость и механизм протекающих высокотемпературных процессов. Для некоторых процессов большое значение имеет и направление градиента температуры. Примером таких процессов может быть процесс вспучивания глин, реализуемый в производстве керамзита.

Изучение механизма вспучивания глин при высокочастотном обжиге, выполненное О. М. Тодесом с сотр., выявило эффективность такого вида термообработки по сравнению с внешним (газовым) обогревом.

Экспериментальные данные показали, что диэлектрический нагрев сравнительно немного увеличивает скорость низкотемпературной сушки глины. В области же высоких температур скорость газовыделения возрастает в 3—4 раза. Наличие высокого градиента скорости нагрева вызывает интенсивное вспучивание гранул в их центральной части. Химический анализ основных выделяющихся газов показал, что при одинаковом качественном составе (CO_2, O_2, CO, H_2O) количественное содержание газов при внешнем (обычном) и внутреннем (высокочастотном) нагревах разное. Суммарное газовыделение при высокочастотном обжиге резко возрастает особенно в области высоких температур.

Особо следует отметить, что, используя диэлектрический нагрев, удалось вспучивать материалы, не вспучиваемые обычно при традиционном внешнем нагреве. Приведенный пример лишь одна из иллюстраций возможного использования токов высокой частоты в материаловедении. В настоящее время возможности высокочастотной электротермии чрезвычайно велики. При помощи токов высокой частоты можно нагревать любые материалы до любой температуры за заданное время. Проводники нагреваются в индукторах (индукционный метод), а диэлектрики — в электрическом поле высокой частоты при помощи конденсаторов (диэлектрический метод). Кроме этих двух методов все большее значение для технологических целей приобретает нагрев при бесконтактной передаче сверхвысокочастотных колебаний от волновода или рупорной антенны к объекту нагрева. Переход от коротковолнового диапазона частот тока к сантиметровому (сверхвысокочастотному) приводит к качественному скачку: энергия электрического поля поглощается эффективно даже теми материалами, которые трудно нагреть в поле тока высокой частоты. Высокие коэффициенты использования энергии при сверхвысокочастотном нагреве (около 70% электроэнергии, потребляемой от сети СВЧ генератором, преобразуется в теплоту) выдвигают этот метод в число самых перспективных, особенно если учесть возможность создания генераторов мощностью в сотни и тысячи киловатт.

Радиационно-термический метод. Метод основан на прямом использовании электрической энергии в виде пучков электронов, со-

здаваемых мощными ускорителями, для термообработки различных шихт, рассчитанных на получение тугоплавких веществ.

В результате изучения процесса термообработки портландцементных шихт варьирующих составов выявлено следующее: под действием пучка ускоренных электронов, направленных на слой шихты высотой до 10 мм, происходит чрезвычайно быстрый разогрев термообрабатываемого материала, следствием чего, как и при расплаво-термическом синтезе, является резкое ускорение процесса минералообразования цементных минералов. При использовании радиационно-термической обработки свой вклад в минералообразование вносят и радиационные эффекты, так как имеет место радиационное стимулирование процессов разложения исходных сырьевых компонентов и синтеза клинкерных минералов. Полное завершение реакций клинкерообразования достигается за многократно меньший период времени и при температуре на 150...200°С ниже обычно используемых.

Если удастся подобрать работоспособный вариант аппаратурного оформления процесса, рассматриваемый метод может стать одним из перспективных путей синтеза различных тугоплавких веществ.

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) тугоплавких неорганических соединений. Принципиально новый способ высокотемпературного синтеза неметаллических неорганических материалов разработан А. Г. Мержановым с сотр. В основу синтеза положено открытое им в 1967 г. явление распространения фронта горения в смесях порошков тугоплавких химических элементов, приводящее к образованию тугоплавких соединений. К настоящему времени это явление распространено и на композиции с участием нетугоплавких элементов, а также жидких и газообразных веществ. Обобщенная химическая схема процесса, получившая название самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), имеет вид

$$\sum_{i=1}^{m} a_i X_i + \sum_{i=1}^{n} b_i Y_i \rightarrow Z,$$

где X — Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, W и др.; Y — неметалл; Z — бориды, карбиды, нитриды, силициды и др.

Элементы X представляют собой порошки металлов, Y — используются в порошкообразном, жидком и газообразном состояниях, готовый продукт Z является тугоплавким и при температуре горения находится обычно в твердом состоянии. Элементы X (металлы) играют роль горючего, элементы Y (неметаллы) — роль окислителя.

Химическое взаимодействие элементов происходит с выделением большого количества теплоты, что и предопределяет возможность горения. Таким образом, в основе СВС лежит сильно экзотермическое взаимодействие химических элементов в конденсированной фазе, протекающее в режиме горения.

В зависимости от агрегатного состояния элементов Y осуществляются три типа СВС-процессов:

1) горение смесей порошков X и Y в вакууме или инертной газовой среде (получение карбидов, боридов, силицидов);

2) горение порошков X в газообразном окислителе Y (например, получение нитридов при горении металлов в газообразном азоте);

3) горение порошков X в жидком окислителе Y (получение нитридов при горении металлов в жидком азоте).

Процессы СВС осуществимы для многих химических систем. Это элементные системы: металл — неметалл, металл — металл, неметалл — неметалл, составы с неметаллосодержащими соединениями (углеводородами, азидами и др.), многокомпонентные смеси, содержащие оксид металла, металл — восстановитель и неметалл. Необходимо отметить, что во всех системах твердые компоненты используют в дисперсном состоянии. Исходные порошки либо предварительно спрессовывают, либо используют в насыпном состоянии.

Характерной особенностью СВС-процессов является отсутствие побочных продуктов. Это в сочетании с возможностью осуществления полного превращения реагирующих веществ позволяет получать целевые тугоплавкие продукты высокого качества, удовлетворяющие самым строгим требованиям современного материаловедения.

Преимущества СВС: незначительные внешние энергетические затраты и простота оборудования, быстрота процесса, большая производительность метода, чистота продуктов.

В настоящее время наибольшее применение метод СВС получил для производства порошков тугоплавких соединений, однако успешно развиваются такие области СВС-процесса, как получение изделий, нанесение покрытий, синтез монокристаллов тугоплавких веществ (см. схему).

Следует отметить, что СВС-процесс как оригинальный метод синтеза материалов только развивается. Промышленное освоение СВС процесса развивается по пути внедрения как новых технологий, так и новых материалов. Будущее, несомненно, выявит новые сферы использования этого метода в различных областях материаловедения.

1.9. ОБЛАСТИ ПРАКТИЧЕСКОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ТВЕРДОФАЗОВЫХ РЕАКЦИЙ

Процессы твердофазового взаимодействия имеют очень большое значение в материаловедении. Теория этих процессов является теоретической основой ключевых операций (обжига) в технологии керамики, включающей технологию строительной керамики

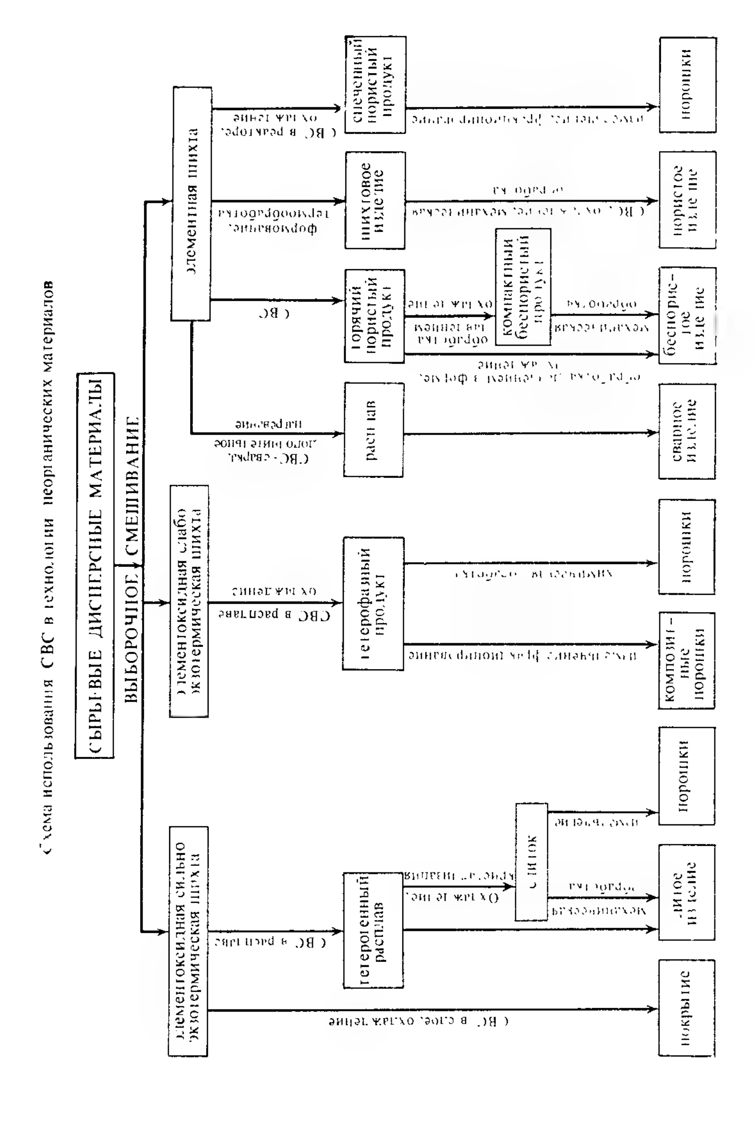


Схема использования СВС в технологии неорганических материалов

(стеновые, кровельные и фасадные материалы), керамзита, керамической плитки для полов и др., технологию тонкой керамики (фарфор, полуфарфор и фаянс, облицовочная плитка, электротехнический фарфор), технологию специальной керамики (радиокерамика, магнитная керамика, инструментальные режущие материалы и др.), технологию огнеупоров и суперогнеупоров.

Большую роль играют твердофазовые процессы и в производстве вяжущих веществ: извести, гипсовых вяжущих веществ, портландцемента и его разновидностей, глиноземистого цемента, порошковой составляющей многочисленных новых вяжущих веществ нестроительного назначения.

Даже в технологии стекла трудно правильно организовать основной процесс — процесс варки, не имея детальной информации о твердофазовых превращениях, предшествующих переходу всей массы в расплавленное состояние.

К этому перечню технологии силикатных и родственных им материалов следует добавить производство люминофоров, твердых электролитов, некоторых полупроводниковых материалов, абразивов, катализаторов, минеральных адсорбентов, технологию глинозема, фосфора, минеральных удобрений, предварительную переработку различных руд, предназначенных для производства черных и цветных металлов.

Контрольные вопросы

1. Какие принципы можно положить в основу классификации твердофазовых реакций? Укажите основные варианты механизма твердофазовых процессов при участии жидкой и газовой фаз.
2. Опишите последовательность расчета изменения энергии Гиббса при твердофазовых реакциях. Какие сведения можно получить из термодинамического анализа процесса твердофазового взаимодействия?
3. Дайте характеристику видов диффузии, реализуемых при твердофазовых реакциях, и механизма этого процесса. Какой основной параметр определяет скорость диффузии и от каких факторов он зависит?
4. Какая особенность характерна для последовательности химических превращений при реакциях веществ в твердом состоянии?
5. Опишите основные положения теории Таммана — Хедвала, касающиеся механизма и особенностей твердофазовых реакций.
6. Приведите аналитические зависимости, с помощью которых можно описать кинетику твердофазовых реакций. В чем состоит сходство и различие исходных предпосылок при выводе уравнений кинетики Яндера и Гинстлинга — Броунштейна?
7. Какими технологическими факторами можно регулировать скорость твердофазовых взаимодействий?
8. Опишите сущность и значение для технологии силикатных и других тугоплавких соединений таких методов реализации твердофазовых процессов, как расплаво-термический синтез, высокочастотный обжиг, радиационно-термический обжиг, самораспространяющийся высокотемпературный синтез.

ГЛАВА 2

ПРОЦЕСС СПЕКАНИЯ

2.1. СУЩНОСТЬ И ВИДЫ СПЕКАНИЯ

Под спеканием в общем случае понимается происходящий при высоких температурах процесс уплотнения (уменьшения пористости) и упрочнения пористого зернистого материала, который сопровождается, как правило, уменьшением внешних размеров спекающегося тела (усадкой).

В реальных условиях в технологии силикатных и других тугоплавких материалов спеканию подвергаются изделия, полученные прессованием тонкозернистых порошкообразных масс. Такие прессовки имеют в зависимости от вида и гранулометрического состава исходного порошка, а также давления прессования общую пористость порядка 25...60% (об.) (под порами понимается свободное пространство между отдельными зернами прессовки и собственно поры внутри зерен и кристаллов). Конечным результатом спекания является получение из такого конгломерата слабосвязанных силами адгезии и трения зерен плотного и прочного камневидного тела.

Таким образом, спекание сводится в сущности к «удалению» пор из пористого тела за счет их зарастания (заполнения веществом). Под абсолютным спеканием понимается полное исчезновение пор, когда величина кажущейся плотности $\rho_{каж}$ (отношение массы тела к его объему, включая объем пор) достигает значения истинной плотности $\rho_{ист}$ (отношение массы тела к его объему, исключая объем пор). Имеются различные способы характеристики степени спекания, но все они основываются на изменении при спекании пористости и плотности вещества. Можно, например, характеризовать степень спекания относительной плотностью $\rho_{отн}=\rho_{каж}/\rho_{ист}$ или относительной пористостью $П_{отн}=П_2/П_1$, где $П_1$ и $П_2$ — общая пористость соответственно до и после спекания. Материал достигает абсолютного спекания (т. е. когда общая пористость равна нулю) при $\rho_{отн}=1$ и $П_{отн}=0$.

Процесс спекания относится к одному из важнейших процессов, протекающих при синтезе различных силикатных и других тугоплавких материалов (в частности, при производстве керамики и огнеупоров, получении портландцементного клинкера и т. д.) и определяющих в значительной степени свойства получаемых изделий. С увеличением степени спекания изделий возрастает их плотность, прочность, твердость, постоянство объема при высоких температурах, химическая стойкость и сопротивляемость воздействию различных агрессивных сред, теплопроводность, уменьшается газо- и водопроницаемость и т. д. Очень часто процесс спекания сопровождает при обжиге синтез различных минералов в изделиях на основе силикатных и других тугоплавких материалов.

Сущность процесса спекания заключается в самопроизвольном заполнении материалом при достаточно высокой температуре пор в зернистом спекающемся теле, в результате чего происходит увеличение его плотности. С термодинамической точки зрения спекание представляет собой нестационарный необратимый процесс перехода системы за счет самопроизвольного уплотнения дисперсного пористого тела в более стабильное, устойчивое состояние.

Движущая сила процесса спекания — поверхностная энергия. В исходном состоянии пористое тело, полученное прессованием порошков и имеющее развитую внутреннюю межфазовую поверхность, представляет собой систему, далекую от термодинамического равновесия. Это обусловлено повышенным запасом свободной поверхностной энергии, т. е. энергии нескомпенсированных атомных связей на поверхности дисперсных частиц и пор (неравновесность реальных дисперсных тел обусловлена также и тем, что реальные порошки имеют искаженную кристаллическую структуру с различными неравновесными дефектами). Как известно, любая система обладает тенденцией к сокращению межфазовой поверхности, что равносильно уменьшению поверхностной и, следовательно, общей энергии системы. При спекании эта тенденция и реализуется за счет заполнения веществом пор между зернами и внутри зерен, что приводит к сокращению внутренней поверхности тела.

Основной физический процесс при спекании — процесс массопереноса (диффузии) вещества, обеспечивающий заполнение пор веществом.

В зависимости от механизма массопереноса различают несколько видов спекания: 1) твердофазовое (диффузионное) спекание; 2) жидкостное спекание; 3) спекание за счет процесса испарение — конденсация; 4) спекание за счет пластической деформации под давлением; 5) реакционное спекание. Наиболее часто встречающимися в технологии силикатных и других тугоплавких материалов являются твердофазовое и жидкостное спекание. В зависимости от состава спекающегося материала и условий спекания один из его видов может преобладать, т. е. проявляться в более или менее чистом виде (например, при спекании тугоплавких оксидных материалов решающая роль обычно принадлежит твердофазовому спеканию, для глиносодержащей керамики характерно жидкостное спекание и т. д.), однако для многих материалов наблюдается часто совместное действие различных видов спекания.

Ниже приводится характеристика отдельных видов спекания в их чистом виде.

2.2. ТВЕРДОФАЗОВОЕ СПЕКАНИЕ

Этот вид спекания осуществляется за счет переноса вещества в твердой фазе в отсутствие жидкости и без участия газовой фазы, причем под действием только температуры (без приложения к спекающемуся телу внешнего давления).

Сложную последовательность процессов, происходящих при твердофазовом спекании кристаллических порошкообразных прессовок, можно условно (поскольку в реальных условиях эти стадии четко не разграничены и накладываются друг на друга) разделить по чисто геометрическому признаку на три стадии (рис. 94, *а, б, в*).

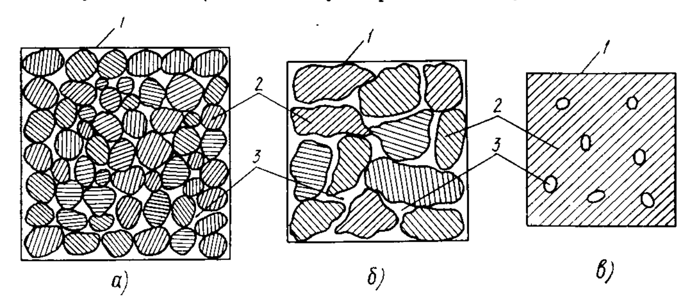


Рис. 94. Отдельные стадии процесса твердофазового спекания:

а — начальная стадия; *б* — промежуточная стадия; *в* — конечная стадия; *1* — границы спекающегося тела; *2* — твердая фаза; *3* — поры

Начальная стадия спекания. На этой стадии (рис. 94, *а*), когда пористость прессовки очень велика, уплотнение зернистого тела сначала происходит за счет скольжения частиц по границам зерен. Это происходит в результате того, что в объеме такой прессовки благодаря наличию развитой поверхности сосредоточена избыточная свободная энергия, отношение которой к объему прессовки создает давление, стремящееся сжать прессовку и уменьшить ее свободную поверхность. Величину этого всестороннего давления сжатия p можно оценить из соотношения

$$p \approx \frac{\sigma}{r} \Pi (1 - \Pi_0),$$

где σ — поверхностное натяжение на границе твердой фазы; r — радиус зерен; Π_0 — начальная пористость; Π — пористость при данной температуре (в долях единицы). Если предположить, что $r \approx 2 \cdot 10^{-6}$ м, $\sigma \approx 1$ Н/м, $\Pi_0 = 0{,}5$ и $\Pi = 0{,}4$, то давление $p \approx 10^5$ Па (≈ 1 атм).

Таким образом, первая стадия уплотнения связана с перемещением зерен в целом. Это перемещение заканчивается при достижении плотной упаковки частиц, и в дальнейшем уплотнение может происходить только за счет массопереноса в объеме зерен, а не за счет движения самих зерен.

На этой стадии спекания происходит также взаимное припекание зерен, сопровождающееся увеличением площади контакта между ними и сближением их центров. Причем контакт между зернами только в отдельных местах является на этой стадии истинным, т. е. осуществляется на атомном уровне, а основная роль в этом контакте принадлежит ван-дер-ваальсовым силам. Однако отдельные зерна на этой стадии продолжают сохранять свою индивидуальность, т. е. границы между ними сохраняются. Отличительная особенность начальной стадии спекания заключается в значительной усадке прессовки.

Промежуточная стадия спекания. На этой стадии (см. рис. 94, *б*) места контакта между зернами интенсивно расширяются, и зерна постепенно сливаются друг с другом, теряя свою индивидуальность. В этот период спекающееся тело может быть представлено в виде совокупности двух беспорядочно чередующихся фаз — твердой фазы и «фазы пустоты». Поры вначале приобретают вид сообщающихся каналов (открытые поры), величина которых постепенно уменьшается за счет заполнения веществом, в результате чего к концу этого периода формируются изолированные поры, находящиеся либо на границе зерен, либо внутри них. На промежуточной стадии происходит равномерное уплотнение пористого тела и его дальнейшая усадка.

Уплотнение на этой стадии спекания не связано с перемещением отдельных зерен, а осуществляется за счет массопереноса в объеме вещества и по поверхности зерен. Теоретическое описание механизма этого процесса дали в 40-х годах XX в. советские ученые Я. И. Френкель и Б. Я. Пинес.

По Я. И. Френкелю, механизм твердофазового спекания чистых кристаллических тел заключается в вязком течении (аналогично наблюдаемому в жидкостях) или ползучести твердого вещества в поры при высоких температурах под действием сил поверхностного натяжения зерен твердой фазы, обладающих определенной кривизной поверхности, что обусловлено тенденцией к уменьшению свободной поверхностной энергии.

Б. Я. Пинесу удалось дать этому механизму атомистическое объяснение, исходя из чисто диффузионной трактовки этого явления, сущность которого сводится к тому, что процесс переноса вещества при твердофазовом спекании осуществляется за счет его перераспределения путем направленной объемной и поверхностной самодиффузии. Он обратил внимание на то, что известная формула Томсона, устанавливающая зависимость между давлением пара над изогнутой поверхностью жидкости p_r с определенным радиусом

кривизны r и давлением пара над плоской поверхностью той же жидкости p_0:

$$p_r = p_0\left(1 + \frac{2\sigma\Omega}{r\,\mathrm{k}\,T}\right),$$

(где σ — коэффициент поверхностного натяжения; Ω — атомный объем, т. е. объем, приходящийся на один атом; k — постоянная Больцмана; T — абсолютная температура), не содержит массы частиц и поэтому применима к частицам, масса которых равна нулю, т. е. к вакансиям в кристаллической решетке, которые можно рассматривать как своеобразный газ или пар вакансий в решетке над поверхностью раздела фаз. Это означает, что так же, как и давление над изогнутой поверхностью конденсированной фазы, концентрация вакансий в кристаллическом теле вблизи его поверхности зависит от кривизны этой поверхности:

$$\xi_r = \xi_0\left(1 + \frac{2\sigma V_0}{r\,\mathrm{k}\,T}\right) \text{ или } \Delta = \xi_r - \xi_0 = \frac{2\sigma V_0}{r\,\mathrm{k}\,T}\xi_0,$$

где ξ_r — концентрация вакансий вблизи искривленной поверхности с радиусом кривизны r; ξ_0 — равновесная концентрация вакансий вблизи плоской поверхности в объеме кристалла; Δ — пересыщение вакансий вблизи искривленной поверхности; V_0 — объем, приходящийся на вакансию в кристалле.

Отсюда следует, что чем больше кривизна поверхности кристаллической фазы (т. е. чем меньше радиус кривизны r), тем больше концентрация вакансий вблизи этой поверхности. Кроме того, концентрация вакансий вблизи выпуклой поверхности твердой фазы (с положительным радиусом кривизны) меньше, чем вблизи вогнутой поверхности (с отрицательным радиусом кривизны).

Таким образом, в твердой кристаллической фазе любого пористого тела, содержащего искривленные поверхности раздела фаз с различным радиусом кривизны, всегда существует градиент (перепад) концентраций вакансий. При нагревании этот градиент стремится выровниться, в результате чего возникает направленный диффузионный поток вакансий из областей с их большей концентрацией в области с меньшей концентрацией, а это эквивалентно встречному потоку материальных частиц (атомов, ионов), т. е. их диффузии в противоположном направлении.

На рис. 95 приведена схема зарастания свободного пространства (поры) между двумя зернами. Контактная граница между припекшимися зернами образует перемычку с вогнутой поверхностью с малым радиусом кривизны. Концентрация вакансий вблизи этой поверхности больше, чем вблизи выпуклой поверхности зерен. Поэтому вакансии диффундируют от перемычки к поверхности зерен и там погашаются (стоком вакансий, т. е. местами их уничтожения, могут быть также границы блоков в кристаллах, дислокации, микротрещины и другие протяженные дефекты), а к перемычке диффундирует поток материальных частиц, который расширяет ее, постепенно заполняя пору. Поскольку коэффициент поверхностной диффузии больше, чем объемной, поток атомов направлен в значительной степени по поверхности спекающихся частиц, однако диффузионные потоки имеют место и в объеме зерен. Поскольку часть потока вещества, направленного к поверхности перемычки, выносится из области межзеренного контакта, зерна сближаются, т. е. происходит усадка.

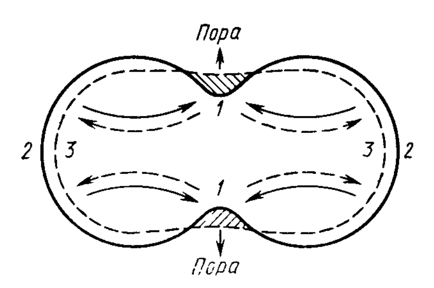


Рис. 95. Схема зарастания пор между зернами при твердофазовом спекании:

1 — контактная граница (перемычка) между зернами; *2* — граница зерен до усадки; *3* — граница зерен после усадки; направление диффузии вакансий обозначено пунктирными, а материальных частиц — сплошными стрелками

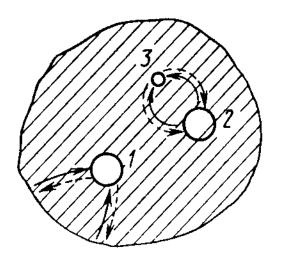


Рис. 96. Схема зарастания замкнутых пор в зерне при твердофазовом спекании:

направление диффузии вакансий обозначено пунктирными, а материальных частиц — сплошными стрелками

Конечная стадия спекания. На конечной стадии спекания (см. рис. 94, *в*) в спекающемся теле в основном имеются лишь замкнутые изолированные поры, число и размер которых постепенно уменьшаются за счет их зарастания (заполнения веществом). Механизм этого зарастания в принципе тот же, что и на промежуточной стадии спекания. Рассмотрим, например, изолированную пору (*1* на рис. 96) в зерне, радиус которой значительно меньше радиуса самого зерна. Поскольку концентрация вакансий вблизи искривленной поверхности поры с большой кривизной будет выше, чем у поверхности зерна с меньшей кривизной, вакансии будут мигрировать от поры к поверхности зерна, а атомы или ионы — в обратном направлении, т. е. к поверхности поры, заполняя ее. Этот процесс можно трактовать как повакансионное растворение поры, поскольку последнюю можно рассматривать как совокупность вакансий, которые в процессе залечивания поры будут отделяться и уходить от нее, а на их место будут приходить материальные частицы.

Следует отметить, что механизм спекания за счет вязкого течения вещества в пору по Френкелю в принципе не отличается от механизма повакансионного растворения поры по Пинесу, поскольку вязкое течение можно рассматривать как следствие направленной противодиффузии вакансий и атомов. Отличие этих

механизмов заключается в различии диффузионных путей, которые должны пройти вакансии от поверхности поры до их стока. По некоторым данным, механизм вакансионного растворения поры наблюдается, если размеры поры значительно меньше размера зерна, а механизм вязкого течения может действовать при обратном соотношении, т. е. когда крупная пора окружена мелкими зернами, поэтому в первом случае указанный путь значительно больше, а во втором — значительно меньше радиуса поры.

Кинетика твердофазового спекания. В реальных технологических условиях спекание представляет собой сложный физический, а часто (особенно в многокомпонентных системах) и физико-химический процесс, включающий в себя: перенос вещества, физические явления на границе фаз, фазовые превращения, химические реакции и т. д. Сложность этого процесса затрудняет его кинетическое описание, т. е. установление зависимости скорости спекания от различных определяющих его факторов. Таких факторов (часто взаимосвязанных) можно назвать очень много: природа спекающегося материала, температура, коэффициент диффузии, дисперсность спекающихся частиц, величина пор и их распределение по размеру, поверхностное натяжение и вязкость конденсированной фазы, степень дефектности решетки и т. д. Влияние всех этих факторов на скорость спекания в реальных процессах осложняется тем, что в одном и том же случае может реализоваться несколько механизмов спекания, каждый из которых имеет свои кинетические особенности; кроме того, кинетика спекания может быть неодинаковой на его различных стадиях.

Все это приводит к необходимости при выведении уравнений, описывающих кинетику спекания, рассматривать этот процесс до известной степени упрощенно, поэтому математические зависимости, описывающие кинетику процесса спекания и выведенные на основе теоретических представлений о его механизме, могут давать иногда значительные расхождения с экспериментальными данными.

Рассмотрим некоторые кинетические зависимости, характеризующие процесс твердофазового спекания, выведенные, исходя прежде всего из двух допущений: 1) спекающееся тело содержит поры одинакового размера; 2) в замкнутых порах не содержится газовая фаза.

Я. И. Френкель, рассматривавший спекание кристаллических тел как результат вязкого течения материала, описал кинетику спекания на стадии, характеризующейся исчезновением открытых пор и образованием замкнутых пор, уравнением

$$\frac{dr}{dt} = \frac{3}{4}\,\frac{\sigma}{\eta},$$

где r — радиус поры; t — время; σ — поверхностное натяжение; η — вязкость среды, окружающей пору.

Я. И. Френкель принимал, что величина $1/\eta = Da/\mathrm{k}T$ (обозначение см. ниже). Отсюда время полного зарастания поры определяется выражением

$$t = \frac{4}{3}\,\frac{\eta r_0}{\sigma}, \qquad (17)$$

где r_0 — первоначальный радиус поры при $t=0$.

Б. Я. Пинес, исходя из представлений о том, что спекание представляет собой удаление пор из тела за счет самодиффузии атомов и вакансий в противоположных направлениях, описал кинетику изменения радиуса поры в процессе спекания выражением

$$\frac{dr}{dt} = -\frac{2\sigma}{r^2}\,\frac{a^3}{\mathrm{k}T}\,D, \qquad (18)$$

где r — начальный радиус поры; t — время; σ — поверхностное натяжение на границе твердая фаза — пора; a — постоянная кристаллической решетки спекающегося тела; k — константа Больцмана; T — абсолютная температура; D — коэффициент направленной самодиффузии атомов в твердом теле.

Полученная из этого уравнения продолжительность t полного зарастания поры составляет:

$$t = \frac{r^3}{a^3}\,\frac{kT}{6D\sigma}. \qquad (19)$$

По некоторым данным, экспериментально определенная продолжительность процесса спекания некоторых порошков лучше согласуется с уравнением (18) Пинеса, чем с уравнением (17), предложенным Френкелем.

В соответствии с уравнением (18) Пинесом были предложены следующие подтвержденные на некоторых металлических порошках кинетические зависимости, характеризующие величины линейной и объемной усадки в процессе твердофазового спекания:

$$\frac{\Delta l}{l} = \frac{1}{3}\,\frac{\Delta V}{V} = 8\pi\sigma\,\frac{Na^3}{3\mathrm{k}T}\,\xi_{н}D, \qquad (20)$$

$$\frac{\Delta l}{l} = \frac{1}{3}\,\frac{\Delta V}{V} = 16\pi\sigma\,\frac{Na^3}{3\mathrm{k}Tb}\,\xi_{н}\sqrt{D}, \qquad (21)$$

где Δl и ΔV — соответственно линейное и объемное изменение тела при спекании; l — исходная длина; V — исходный объем; N — число пор в 1 см^3 тела; $\xi_{н}$ — начальное количество избыточных вакансий, освобождающихся при данной температуре; b — константа.

Уравнение (20) справедливо для малых значений времени t, а (21) — для больших значений t. Таким образом, усадка тела при спекании пропорциональна величине t (при ее малых значениях) и $\sqrt{t}$ (при ее больших значениях). Последнее связано с изменением в ходе спекания коэффициента самодиффузии в результате умень-

шения дефектности кристаллической решетки, протекающего одновременно со спеканием.

В реальных условиях процесс спекания осложняется действием некоторых факторов, которые не учитывались в приведенных закономерностях, к которым, в частности, относится наличие в спекающемся теле пор разного размера и наличие газа в замкнутых порах.

Представим себе (см. рис. 96) находящиеся в зерне две поры разного диаметра *(2* и *3)*. Как уже указывалось, концентрация вакансий больше вблизи поверхности с большей кривизной (с меньшим радиусом кривизны). Другими словами, концентрация вакансий будет больше вблизи поверхности мелких пор, чем вблизи поверхности крупных пор. Это создает поток вакансий от мелких пор к крупным или, иначе, поток атомов в обратном направлении. В результате этого мелкие поры будут зарастать, а крупные увеличиваться. Этот процесс, который можно рассматривать как слияние мелких пор в крупные («поедание» мелких пор крупными), называется коалесценцией пор. Очевидно, что коалесценция не приводит к уменьшению общей пористости (общего объема пор), а сопровождается только перераспределением их по размерам (условно этот процесс может быть назван внутренним спеканием в отличие от внешнего спекания, сопровождающегося уменьшением общей пористости). Процесс коалесценции выгоден системе, так как при объединении мелких пор в крупные уменьшается внутренняя межфазовая поверхность (на границе твердая фаза — пора) и, следовательно, уменьшается поверхностная энергия.

По Я. Е. Гегузину, в любом пористом теле при стационарном значении градиента $d\xi_r/dr$ на границе поры (ξ_r — концентрация вакансий у поверхности поры с радиусом r), что практически имеет место при условии малого начального пересыщения вакансий, можно выделить критический (граничный) размер пор $r_{кр}$, определяющий, какие по размеру поры будут в результате коалесценции зарастать, а какие увеличиваться:

$$r_{кр} = 2\sigma \frac{V_0 \xi_0}{kT\Delta},$$

где $\Delta = \xi_r - \xi_0$ — величина пересыщения вакансий вблизи поверхности поры.

При радиусе поры $r > r_{кр}$ пора будет расти, а при $r < r_{кр}$ — зарастать или «поедаться» более крупными порами (поры с $r = r_{кр}$ можно рассматривать как находящиеся в равновесии с вакансиями).

С увеличением времени спекания величина Δ монотонно уменьшается вследствие приближения системы к равновесию. Поскольку $r_{кр} \sim 1/\Delta$, в предельном случае при $\Delta = 0$ величина $r_{кр} = \infty$, т. е. при отсутствии пересыщения вакансиями процесс коалесценции прекращается (как и вообще прекращается процесс твердофазового спекания).

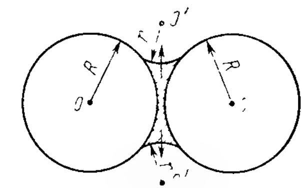
Другой фактор, оказывающий влияние на кинетику процесса спекания в реальных системах, — наличие газовой фазы в замкнутых порах. При уменьшении объема поры в процессе ее зарастания давление p газа в поре возрастает в соответствии с уравнением $p = p_0 (r_0/r)^3$, где p_0 и p — соответственно давление газа в начальный момент при радиусе поры r_0 и в данный момент при радусе r. Это давление препятствует давлению p_1, стягивающему пору при ее зарастании, которое можно выразить через силу поверхностного натяжения σ:

$$p_1 = 2\sigma/r.$$

При $p = p_1$, т. е. когда давление, стягивающее пору, и давление газа в ней окажутся равными, процесс зарастания поры прекращается.

2.3. ЖИДКОСТНОЕ СПЕКАНИЕ

Спекание с участием жидкой фазы (расплава), образующейся в твердом зернистом теле за счет плавления относительно легкоплавких примесей, специально вводимых добавок (плавней) или за счет возникновения эвтектик, весьма распространено в технологии производства различных силикатных материалов. Можно выделить два вида жидкостного спекания: 1) когда при спекании взаимодействия жидкой и твердой фаз не происходит; 2) когда такое взаимодействие происходит и проявляется в растворении твердой фазы в расплаве. Строго говоря, в реальных процессах силикатной технологии первый вид практически не встречается, поскольку в той или иной степени жидкая фаза всегда взаимодействует с твердой. Однако часто это взаимодействие является небольшим и не влияет существенно на процесс спекания. Поэтому сначала будет рассмотрен механизм жидкостного спекания без учета взаимодействия расплава и твердой фазы.


Рис. 97. Схема жидкостного спекания

Представим себе два твердых зерна (рис. 97), между которыми находится прослойка жидкости. Когда зерна расположены близко друг к другу, пространство между ними можно рассматривать как капилляр с находящейся в нем жидкостью. Если жидкость смачивает зерна (а хорошее смачивание — обязательное условие жидкостного спекания), то в месте перехода от зерна к зерну образуется вогнутый мениск жидкости с небольшим отрицательным радиусом кривизны r. Как известно, на жидкость в капилляре за счет поверхностного натяжения действует капиллярное давление, которое всегда направлено в сторону центра кривизны (величина этого давления может оказаться весьма значительной, достигающей нескольких МПа). При вогнутом мениске центр кривизны (точка O' на

рис. 97) находится вне жидкости, поэтому капиллярное давление поднимает жидкость в капилляре, т. е. вытягивает жидкость из области контакта между зернами в поры (пространство между зернами), которые постепенно заполняются жидкостью. Избыточное капиллярное давление Δp, вытягивающее жидкость из пространства между зернами, можно оценить из выражения

$$\Delta p = \sigma\left(\frac{1}{r} - \frac{1}{R}\right),$$

где σ — поверхностное натяжение на границе жидкость — газ; r — радиус кривизны жидкости; R — радиус кривизны твердой фазы (зерна).

Если жидкости достаточно, этот процесс приводит к заполнению пор и стягиванию зерен друг к другу (усадке), в результате чего после охлаждения обжигаемого тела образуется плотная спекшаяся масса.

Наиболее важными факторами, определяющими скорость жидкостного спекания, являются поверхностное натяжение и вязкость жидкой фазы, а также размер частиц твердой фазы. Величина усадки в начальный период жидкостного спекания, определяемая по сближению центров зерен, описывается выражением

$$\frac{\Delta l}{l} = \frac{1}{3}\,\frac{\Delta V}{V} \approx \frac{9\sigma l}{4\eta r}\,t,$$

где Δl и ΔV — соответственно изменение длины и объема тела при спекании за время t; l — начальная длина; V — начальный объем; σ — поверхностное натяжение на границе жидкость — твердая фаза; η — вязкость жидкой фазы; r — радиус частицы твердой фазы.

Из этого выражения следует, что скорость жидкостного спекания, характеризуемая усадкой, прямо пропорциональна поверхностному натяжению на границе жидкость — твердая фаза (при условии хорошего смачивания, т. е. при малом поверхностном натяжении на границе жидкость — газ) и обратно пропорциональна вязкости жидкой фазы и размеру частиц твердой фазы. Поскольку поверхностное натяжение жидкой фазы во многих силикатных системах не очень сильно меняется при изменении их состава и температуры, то решающее значение для жидкостного спекания имеют сильно зависящая от температуры вязкость жидкой фазы и размер частиц твердой фазы. Увеличению интенсивности жидкостного спекания способствует понижение вязкости расплава (хотя часто чрезмерное снижение вязкости недопустимо из технологических соображений, так как может привести к деформации изделий под влиянием силы тяжести) и уменьшение размеров частиц спекающейся твердой фазы (например, при уменьшении размера частиц от 10 до 1 мкм скорость жидкостного спекания при прочих равных условиях увеличивается в 10 раз).

Взаимодействие жидкости с твердой фазой, выражающееся в растворении последней в расплаве, осложняет процесс жидкостного спекания. Во-первых, это может способствовать увеличению общей массы жидкой фазы в системе. Во-вторых, может привести к тому, что процесс уплотнения спекающегося тела не прекращается в момент максимального стягивания твердых зерен, так как растворение контактных участков допускает дальнейшее сближение зерен. Наконец, поскольку мелкие зерна спекающегося тела более растворимы в жидкости, чем крупные (растворимость зависит от степени кривизны поверхности), процесс взаимодействия расплава с частицами твердой фазы приводит к их перераспределению по размерам, выражающемуся в укрупнении средних размеров зерен твердой фазы.

2.4. СПЕКАНИЕ ЗА СЧЕТ ПРОЦЕССА ИСПАРЕНИЕ — КОНДЕНСАЦИЯ

Этот вид спекания происходит в результате испарения (возгонки) твердого вещества с одной поверхности зернистого тела, переноса вещества через газовую фазу и последующей его конденсации на другой поверхности. Механизм подобного переноса вещества с с одной поверхности на другую связан с различием в величине упругости пара над поверхностями с разной кривизной. В частности, упругость пара над выпуклой поверхностью (над поверхностью с положительным радиусом кривизны) конденсированной фазы больше, чем над вогнутой поверхностью (над поверхностью с отрицательным радиусом кривизны) той же фазы.

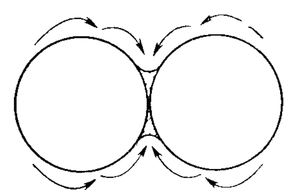


Рис. 98. Схема спекания за счет процесса испарение — конденсация:

стрелками показано направление переноса вещества через газовую фазу

На рис. 98 приведена схема спекания двух соприкасающихся сферических частиц по механизму испарение — конденсация. При соприкосновении зерен между ними образуется перемычка с вогнутой поверхностью с небольшим отрицательным радиусом кривизны, упругость пара над которой меньше, чем над выпуклой поверхностью зерен. Поэтому при температуре, достаточной для возгонки твердой фазы, начнется перенос вещества через газовую фазу с поверхности зерен к поверхности перемычки и конденсация вещества на ней. За счет этого будет происходить увеличение площади контакта между зернами и повышение прочности материала. По мере расширения перемычки ее радиус кривизны будет увеличиваться, а кривизна уменьшаться, что будет приводить к уменьшению разницы в упругости пара над поверхностью зерен и перемычки. В результате этого процесс переноса вещества будет замедляться. Установлено, что при изотермическом процессе скорость роста площади контакта между зернами пропорциональна $t^{2/3}$ (t — время).

Процесс испарение — конденсация может играть заметную роль при спекании только таких веществ, которые достаточно интенсивно возгоняются при высокой температуре, т. е. имеют достаточно высокую упругость пара (порядка 1...10 Па). Для многих материалов, в частности для большинства тугоплавких оксидов, упругость пара при температурах их обжига недостаточна для протекания спекания по механизму испарение — конденсация, поэтому этот вид спекания для них не характерен. Однако такой, например, материал, как SiC, имеет при 2200...2400 °C достаточно высокую упругость пара (10...100 Па), и поэтому процесс его спекания через газовую фазу протекает весьма интенсивно.

Спекание за счет процесса испарение — конденсация отличается по некоторым признакам от других видов спекания, что обусловлено особенностями механизма этого процесса. При этом виде спекания вещество не перераспределяется из области контакта между зернами и из их внутренних частей, а переносится только с поверхности зерен на поверхность перемычки между ними. Следствием этого является то, что центры зерен при спекании практически не сближаются, т. е. ощутимая усадка отсутствует, а общая пористость материала не уменьшается (происходит только перераспределение пор по размерам и изменение их формы). Этот вид спекания не сопровождается существенным уплотнением материала, хотя прочность спекающегося тела за счет увеличения контактов между зернами повышается.

2.5. СПЕКАНИЕ ЗА СЧЕТ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

Это спекание можно рассматривать как разновидность твердофазового спекания (хотя в принципе оно может осуществляться и при наличии жидкой фазы). Однако в отличие от последнего, при котором спекающееся тело подвергается действию только температуры, при спекании за счет пластической деформации спекающееся тело подвергается одновременному воздействию температуры и внешнему давлению (прессованию), т. е. подвергается так называемому горячему прессованию.

Механизм этого вида спекания заключается в том, что нагретое до высокой температуры кристаллическое тело под действием давления приобретает способность к достаточно интенсивной пластической деформации (вязкому течению), за счет чего происходит перераспределение вещества с заполнением пор. Кроме того, в этом виде спекания участвует (особенно на конечной стадии) и диффузионный механизм переноса вещества. Приложение давления вызывает появление в кристаллическом теле внутренних напряжений, что способствует увеличению перепада концентраций вакансий и, следовательно, усилению диффузионного механизма переноса вещества.

Спекание за счет пластической деформации весьма эффективно,

особенно применительно к трудноспекающимся материалам. Оно позволяет в достаточно короткие сроки получить спекшиеся материалы с относительной плотностью порядка 0,99...0,995.

2.6. РЕАКЦИОННОЕ СПЕКАНИЕ

Уплотнение вещества при реакционном спекании в отличие от других видов спекания происходит не за счет пространственного перераспределения вещества, а за счет образования новой фазы в результате химической реакции между твердым веществом и пропитывающей его газовой (паровой) фазой другого вещества. Если в результате такой реакции образуются продукты, которые имеют бóльшие массу и объем по сравнению с вступающим в реакцию твердым веществом, то они заполняют поры спекающегося тела и повышают его плотность.

Реакционное спекание имеет место, например, при обжиге керамики на основе карборунда SiC, нитрида кремния Si_3N_4 и некоторых других бескислородных соединений. При получении некоторых изделий из карборунда массу, содержащую углерод, помещают в специальную засыпку, например, из элементарного кремния, который при высокой температуре возгоняется, а возникающие пары кремния взаимодействуют с углеродом, образуя SiC — уплотняющий материал. При получении изделий из нитрида кремния обжиг масс, содержащих кремний, проводят в среде азота, взаимодействующего с кремнием при высокой температуре с образованием Si_3N_4.

Специфическая особенность реакционного спекания заключается в том, что для его протекания необходим интенсивный массообмен между твердой фазой спекаемого изделия и газовой фазой. Поэтому чем плотнее и крупнее изделие, чем выше степень спекания и, следовательно, меньше пористость, тем труднее проходит этот процесс. Достигнуть полностью спеченного состояния только за счет механизма реакционного спекания нельзя, но иногда может быть достигнута относительная плотность порядка 0,85...0,90.

2.7. ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА ПРОЦЕСС СПЕКАНИЯ

На процесс спекания влияют различные технологические факторы, позволяющие в практических условиях регулировать скорость этого процесса и степень спекания.

Температура и время спекания. Температура — важнейший фактор, влияющий на скорость и степень спекания. При диффузионном твердофазовом спекании это влияние температуры определяется сильной зависимостью от нее процесса диффузии: увеличение температуры ускоряет диффузию и, следовательно, скорость спекания и увеличивает его степень. При жидкостном спекании ускоряющее влияние температуры на процесс спекания определяется уменьшением вязкости и улучшением смачивающей способности жидкой фазы при повышении температуры.

Скорость спекания, т. е. скорость уменьшения пористости, с увеличением температуры сначала возрастает до определенного максимального значения, а затем снижается, поскольку по мере уплотнения материала, связанного с исчезновением межфазовых границ (твердое тело — пора), уменьшается движущая сила процесса спекания. В связи с этим С. Г. Тресвятский предложил считать температурой спекания ту температуру, которой соответствует максимальная точка на кривой зависимости от температуры величины $d\Pi_{отн}/dT$ (т. е. первой производной изменения относительной пористости по температуре). Другими словами, температурой спекания будет та температура, которой соответствует наиболее быстрое изменение относительной пористости. Температура спекания $T_{сп}$ связана с температурой плавления $T_{пл}$ спекающегося кристаллического вещества: $T_{сп} \approx \theta T_{пл}$. Зависимость эта, конечно, очень приближенная, но иногда позволяет по температуре плавления грубо оценить оптимальную температуру спекания. Для многих силикатов величина θ приближенно равняется 0,8.

Скорость спекания меняется со временем. Наиболее интенсивное спекание происходит до достижения пористости $\sim 10\%$, после чего обычно наблюдается падение скорости уплотнения материала, одной из причин которого является увеличение давления газа в закрытых порах при уменьшении их размера, а также увеличение пути диффузии вакансий от поверхности внутренних пор к расположенной на значительном расстоянии от них границе зерен (спекание замедляет также развивающийся при высоких температурах процесс рекристаллизации, т. е. процесс роста кристаллов).

Таким образом, скорость и степень спекания растут с увеличением температуры, а при данной температуре, если она достаточно высока, с длительностью выдержки. Последнее, однако, справедливо до известного предела, поскольку, начиная с определенного момента времени, скорость спекания резко снижается. Поэтому получение материала с возможно большей степенью спекания за счет увеличения времени спекания часто оказывается нецелесообразным.

Степень дисперсности исходного порошка. Очень большое влияние на спекание оказывает размер зерен порошкообразного тела и их распределение по размерам. Скорость и достигаемая степень спекания сильно возрастают при уменьшении размера зерен, поэтому для интенсивного спекания требуется очень тонкое измельчение материала (вплоть до получения порошка с преобладающим размером зерен <1 мкм). Это объясняется рядом факторов: увеличением начальной общей поверхности зернистого тела, что равносильно повышению свободной поверхностной энергии, т. е. движущей силы процесса спекания, сокращением пути диффузии вакансий и атомов (уменьшением расстояния между источниками и поглотителями вакансий), увеличением числа контактов зерен в единице объема, т. е. числа перемычек, перемещение которых приводит к заполнению пор материалом. В результате повышения степени дисперсности порошка иногда для достижения одной и той же степени спекания удается значительно снизить его температуру (на 200 °С и более).

По некоторым данным, усадка ($\Delta l/l$), характеризующая степень диффузионного спекания, связана с радиусом r исходных зерен и временем спекания t соотношением

$$\frac{\Delta l}{l} = \left(\frac{K}{r^3}\right)^{2/5} t^{2/5},$$

где K — постоянная при данной температуре.

Следует также отметить, что монодисперсный или близкий к нему порошок обычно спекается медленнее и хуже, чем полидисперсный, т. е. содержащий зерна разного размера, что объясняется бóльшей поверхностью взаимного контакта зерен в полидисперсных порошках.

Степень дефектности кристаллической решетки спекающегося порошка. Применение исходных материалов в так называемом активном состоянии, т. е. имеющих далекую от равновесной сильно искаженную решетку, позволяет в десятки и сотни (а иногда и более) раз повысить скорость спекания. Влияние этого фактора объясняется тем, что в материалах с искаженной решеткой сильно возрастает коэффициент самодиффузии, т. е. ускоряется процесс массопереноса, который лежит в основе механизма процесса диффузионного спекания. Активность исходных материалов на практике можно повысить различными способами. В частности, активность зависит от условий получения исходных материалов. Например, материалы, полученные термическим разложением солей при пониженных температурах, обладают часто искаженной (полуаморфной) решеткой и спекаются гораздо интенсивнее и быстрее, чем те же материалы, полученные при более высоких температурах и имеющие более упорядоченную кристаллическую решетку. Так, по данным Г. В. Куколева, интенсивное спекание порошка MgO, полученного низкотемпературным термическим разложением $MgCO_3$ и имеющего сильно дефектную решетку, можно наблюдать при горячем прессовании уже при 600 °С, в то время как полученные из того же материала при высоких температурах кристаллы периклаза без существенных искажений кристаллической решетки спекаются с заметной скоростью лишь при 1400...1500 °С.

Дефектность кристаллической решетки может быть повышена путем введения небольшого количества добавок, образующих с основным веществом твердые растворы и вызывающих образование вакансий, за счет чего увеличивается коэффициент диффузии. Этот метод ускорения спекания за счет введения в спекающееся тело добавок часто используют в технологии технической, особенно оксидной керамики. Например, добавки к Al_2O_3 смесей оксидов Mn^{2+} и Ti^{4+}, Ti^{4+} и Cu^{+} вызывают одновременное образование катионных и анионных вакансий, резко ускоряя спекание. Примером добавок, снижающих температуру спекания на 100...200 °С, может

служить TiO_2 (до 1...2%), вводимый в керамику на основе Al_2O_3, или Fe_2O_3 (2...3%), вводимый в керамику на основе MgO.

Следует, однако, отметить, что влияние добавок на процесс спекания весьма сложно и не всегда однозначно. Образование плотных пленок примесей на поверхности зерен может иногда замедлить процесс спекания. В частности, при некоторых условиях спекание спектральных чистых оксидов происходит полнее, чем оксидов, содержащих примеси. По П. П. Будникову, Т. Н. Кешишяну и В. К. Яновскому, спектрально чистый MgO уже при 1600 °С приобретает собственные дефекты решетки в таком количестве, которое позволяет достигнуть при спекании относительной плотности 0,96...0,98 (т. е. 96...98% от теоретической), а относительная плотность спекаемого в тех же условиях менее чистого MgO составляла 0,91...0,95. В то же время при 1320 °С спектрально чистый MgO спекался еще значительно хуже, чем чистый.

При жидкостном спекании скорость и степень этого процесса зависит, как уже отмечалось, не только от размера частиц твердой фазы, но и от вязкости и поверхностного натяжения жидкой фазы. Все факторы (температура, состав расплава и т. д.), которые способствуют уменьшению вязкости, ускоряют процесс спекания. Понижение поверхностного натяжения расплава на границе жидкая фаза — газ, улучшающее смачивание, также способствует более полному спеканию. Определенное влияние на жидкостное спекание оказывает строение расплава, в частности, наличие в нем тех или иных структурных групп. Благоприятное для спекания строение расплава может содействовать этому процессу даже при неблагоприятном изменении таких свойств жидкой фазы, как вязкость, смачивающая способность и поверхностное натяжение.

Кроме перечисленных факторов на процесс спекания могут оказывать влияние, например, характер газовой среды, поскольку она влияет на летучесть спекающегося материала, предварительное (до спекания) прессование порошков и т. д.

Контрольные вопросы

1. В чем состоит сущность и движущая сила процесса спекания? Перечислите возможные виды спекания и укажите, к каким изменениям свойств твердых тел они приводят и какова роль спекания в технологии силикатных и других тугоплавких соединений?
2. Укажите отдельные стадии твердофазового спекания и опишите его механизм по Я. И. Френкелю и Б. Я. Пинесу. Какова роль процесса диффузии при твердофазовом спекании и чем обусловлена направленная диффузия при зарастании пор в спекающемся теле?
3. Опишите механизм жидкостного спекания, спекания за счет процесса испарение — конденсация, за счет пластической деформации и реакционного спекания. При каких условиях реализуются эти виды спекания?
4. Какими аналитическими зависимостями можно описать кинетику твердофазового спекания? Как влияет на кинетику спекания наличие в спекающемся теле пор разного размера и газа в замкнутых порах?
5. Какие факторы влияют на процесс спекания и как их можно использовать в практических условиях для ускорения этого процесса и достижения наибольшей полноты спекания?

ГЛАВА 3
ПРОЦЕСС КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

3.1. КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ РАСПЛАВОВ И СТЕКОЛ

Кристаллизация — процесс, в ходе которого из малоупорядоченной структуры расплава или стекла создается упорядоченная решетка кристалла.

Кристаллизация начинается из определенных центров, а рост кристаллов происходит путем отложения материала на первично образовавшихся субмикрокристалликах, называемых *зародышами*. Поэтому различают две связанных одна с другой стадии этого процесса: возникновение зародышей кристаллической фазы и их последующий рост.

3.1.1. Процесс зародышеобразования

Зародышеобразование представляет собой процесс возникновения областей с более дальним порядком в расположении атомов, чем это характерно в целом для расплава или стекла.

Различают гомогенное и гетерогенное зародышеобразование.

Гомогенное зародышеобразование. Для возникновения зародыша необходима затрата энергии на создание новой поверхности раздела двух фаз — расплава и твердой фазы. При гомогенном зародышеобразовании эта энергия «изыскивается» самой системой за счет поглощения теплоты из окружающей среды благодаря флуктуациям плотности. Если бы не было этих флуктуаций, переохлажденный расплав при отсутствии внешних воздействий существовал бы неопределенно долгое время без каких-либо признаков кристаллизации. В результате флуктуаций в отдельных точках расплава происходит сближение атомов и образование группировок с кристаллоподобной структурой, приближающейся к расположению атомов в кристаллическом веществе (предзародышевых групп в терминологии, предложенной А. И. Августиником). Вследствие теплового движения частиц предзародышевые группы могут вновь распасться или вырасти до определенных размеров, становясь зародышами кристаллов. Это определяется характером изменения свободной энергии системы.

При образовании поверхности раздела фаз S с поверхностной энергией σ изменение изобарно-изотермического потенциала (энергии Гиббса) составляет

$$\Delta G_S = \sigma \Delta S.$$

Это изменение ΔG_S характеризует работу, затраченную на образование новой поверхности. Вместе с тем, процесс кристаллизации, самопроизвольно идущий при $T<T_0$, сопровождается уменьшением свободной энергии системы.

Таким образом, общее изменение свободной энергии системы будет равно сумме ΔG_V и ΔG_S, т. е.

$$\Delta G = \Delta G_S + \Delta G_V;$$

$$\left.\begin{array}{ll} \text{при } T < T_0 & \Delta G_V < 0 \\ \text{при } T > T_0 & \Delta G_V > 0 \end{array}\right\} \Delta G_S > 0.$$

Вследствие этого при $T<T_0$ энергия образования сферического зародыша будет равна:

$$\Delta G = \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_V + 4\pi r^2 \sigma,$$

где σ — поверхностная свободная энергия на границе расплав — кристалл; ΔG_V — свободная энергия превращения единицы объема при кристаллизации; $\Delta G_V = \Delta H \Delta T / T_0$.

Следовательно, с учетом поверхностной свободной энергии и размеров кристалла

$$\Delta G = -\frac{4}{3} \pi r^3 \frac{\Delta H \Delta T}{T_0} + 4\pi r^2 \sigma. \qquad (22)$$

Значения ΔG_V и ΔG_S по-разному зависят от размера образующихся сферических зародышей. Поэтому зависимость $\Delta G = f(r)$ имеет сложный характер (рис. 99). Размер критического зародыша $r_{кр}$ зависит от свойств вещества и условий кристаллизации, обычно этот размер составляет величину порядка 10 нм.

Из формулы (22) следует, что кристаллический размер зародыша тем меньше, чем больше скрытая теплота превращения ΔH и степень переохлаждения ΔT и чем меньше поверхностная энергия. Для каждого конкретного вещества (ΔH и σ — постоянны) величина критического радиуса зародыша будет определяться степенью переохлаждения расплава.

На рис. 100 представлена зависимость критического радиуса зародыша от степени переохлаждения, из которой видно, что с увеличением переохлаждения $r_{кр}$ уменьшается, причем одновременно уменьшается и флуктуация энергии $\Delta G_{кр}$, необходимая для образования зародыша.

Однако не все зародыши, самопроизвольно возникающие в расплаве, жизнеспособны. Лишь те из них способны к дальнейшему росту, r которых больше $r_{кр}$, так как только при этом рост зародышей будет сопровождаться уменьшением изобарно-изотермического потенциала (энергии Гиббса), т. е. будет энергетически выгодным. Если радиус зародыша новой фазы меньше критического, то такой зародыш будет не расти, а растворяться в окружающей матрице. Критический размер зародыша может быть найден из условия

$$\left(\frac{d/\Delta G}{dr}\right) = 0$$

$$\left(\frac{d/\Delta G}{dr}\right) = 8\pi\sigma r_{кр} - 4\pi r_{кр}^2 \Delta G_V = 0.$$

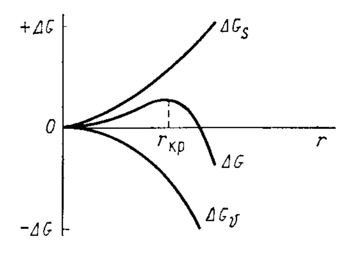


Рис. 99. Зависимость свободной энергии от размера зародыша

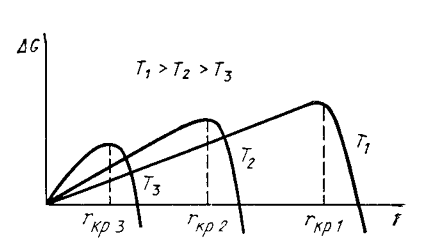


Рис. 100. Зависимость критического радиуса зародыша от степени переохлаждения

Откуда

$$r_{кр} = \frac{2\sigma}{\Delta G_V} = \frac{2\sigma T_0}{\Delta H \Delta T}.$$

Подставляя это значение в формулу (22), определяем энергию образования зародыша:

$$\Delta G_{кр} = 4\pi \left(\frac{2\sigma}{\Delta G_V}\right)^2 \sigma - \frac{4}{3} \pi \left(\frac{2\sigma}{\Delta G_V}\right)^3 \Delta G_V,$$

$$\Delta G_{кр} = \frac{16}{3} \frac{\pi \sigma^3}{\Delta G_V}$$

или

$$\Delta G_{кр} = 4\pi r_{кр}^2 \sigma - \frac{4}{3} \pi r_{кр}^2 \Delta G_V \frac{2\sigma}{\Delta G_V} = 4\pi r_{кр}^2 \sigma - \frac{8}{3} \pi r_{кр}^2 \sigma = \frac{1}{3} \sigma S.$$

Таким образом, энергия образования зародыша равна $^1/_3$ его поверхностной энергии:

$$\Delta G_{кр} = {}^1/_3 \sigma S.$$

Скорость зарождения центров кристаллизации характеризуется числом зародышей, образующихся в единице объема за единицу времени при постоянной температуре.

Количественное экспериментальное исследование процесса образования зародышей весьма сложно. Это связано, во-первых, с малыми размерами зародышей, не позволяющими пока прямого наблюдения за процессом зародышеобразования. Во-вторых, трудность исследования связана с загрязнениями кристаллизующейся фазы. На поверхностях посторонних частиц (стенки сосуда, пылинки, включение микрочастиц и т. п.) образование зародышей может идти гораздо легче, чем в однородной фазе.

Для определения скорости образования зародышей Г. Тамманом предложена специальная методика — метод проявления. По этому методу исходный расплав или стекло выдерживают определенное время в состоянии переохлаждения, т. е. экспонируют при температуре, для которой хотят знать скорость образования зародышей. Затем образец быстро нагревают до температуры проявления, при которой (как устанавливается экспериментально заранее) новые зародыши не образуются, а возникающие в период экспозиции зародыши вырастают до видимых размеров. Число полученных таким образом кристаллов, деленное на время экспозиции и объем сосуда, дает скорость образования зародышей в единице объема.

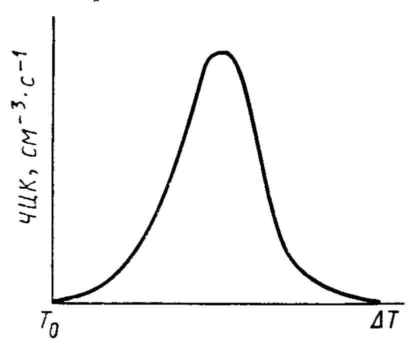


Рис. 101. Зависимость числа центров кристаллизации (ЧЦК) от степени переохлаждения

Скорость образования зародышей зависит как от переохлаждения, так и от абсолютной величины температуры. При снижении температуры скорость образования центров кристаллизации сначала растет, так как переохлаждение увеличивается и работа образования зародышей ΔG уменьшается, а затем падает вместе с уменьшением подвижности частиц в жидкой фазе пропорционально $-E/kT$ (рис. 101). При малой подвижности образования зародышей не происходит, несмотря на большое переохлаждение, и вещество застывает в виде стекла.

Скорость гомогенного зародышеобразования, пропорциональная вероятности появления устойчивого зародыша, выводится с помощью методов статистической механики. При этом исходят из того, что скорость образования зародышей определяется числом зародышей критического размера, возникающих в единице объема, и скоростью, с которой атомы или молекулы присоединяются к этому зародышу. С учетом этих двух факторов общее уравнение для скорости гомогенного зародышеобразования в конденсированных системах таково:

$$I = A \exp \frac{[-(\Delta G_{max} + Q)]}{kT},$$

где I — скорость гомогенного зародышеобразования; ΔG_{max} — максимальная свободная энергия активации процесса образования устойчивых зародышей; Q — свободная энергия активации процесса диффузии атомов, ионов или молекул через фазовую границу раздела зародыш — расплав.

Гетерогенное зародышеобразование. Этот вид зародышеобразования имеет место, если в переохлажденном расплаве присутствуют частицы другой фазы или какая-либо поверхность раздела, включая, например, стенки сосуда.

Для гетерогенного зародышеобразования необходимо, чтобы поверхность, которая ускоряет образование центров новой фазы, смачивалась расплавом. При этом поверхность раздела между образующимися зародышами и материнской фазой меньше, а следовательно, меньше и работа образования зародышей. М. Фольмер показал, что при образовании зародышей новой фазы на плоской поверхности свободная энергия образования зародышей критического размера, имеющих форму сферического сектора, определяется следующей зависимостью:

$$\Delta G_{кр} = \frac{16\pi\sigma^3}{3(\Delta G_V)^2} \, \frac{(2+\cos\theta)(1-\cos\theta)^2}{4},$$

где θ — угол смачивания.

Эта зависимость отличается от выражения для работы гомогенного зародышеобразования наличием множителя со скобками. Наличие этого множителя приводит к тому, что энергетический барьер образования зародышей на контактной поверхности оказывается меньше, чем при гомогенном образовании зародышей. Если угол смачивания будет равен, например 60°, энергетический барьер составит лишь около $^1/_6$ энергии гомогенного зародышеобразования; если контактный угол равен нулю, системе вообще не приходится преодолевать какой-либо энергетический барьер.

Следовательно, введение примесей облегчает зародышеобразование и ускоряет ход кристаллизации в целом, что находит широкое использование в практике. Затравка оказывается эффективной тогда, когда имеется определенное соответствие между ее структурой и структурой выделяющихся кристаллов.

Экспериментально показано, что в качестве затравки могут быть использованы частицы: 1) кристаллизующегося вещества; 2) вещества, изоморфного с кристаллизующимся; 3) способные образовывать с кристаллизующимся веществом эпитаксиальные сростки; 4) веществ, которые на своей поверхности адсорбируют молекулы кристаллизующегося вещества.

3.1.2. Рост кристаллов

Линейная скорость кристаллизации представляет собой скорость, с которой перемещается граница между расплавом и закристаллизовавшимся веществом в направлеинии, перпеидикулярном граиице.

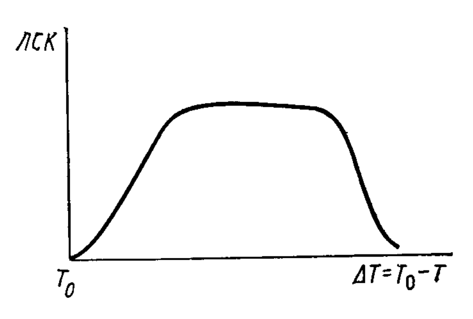


Рис. 102. Зависимость линейной скорости кристаллизации (ЛСК) от степени переохлаждения (T_0—T)

Для определения линейной скорости кристаллизации исходное вещество расплавляют и затем снижают температуру, устанавливая заданное переохлаждение расплава. В расплав вводят мелкие затравочные кристаллы и измеряют скорость перемещения границы между расплавом и кристаллизующимся веществом.

Зависимость линейной скорости роста кристаллов от степени переохлаждения расплава по Г. Тамману приведена на рис. 102. При температуре плавления скорость роста кристаллов равна нулю. При увеличении переохлаждения она увеличивается, достигает максимума и затем вновь падает до нуля, когда диффузия настолько замедляется из-за возросшей вязкости расплава, что прекращается поступление частиц кристаллизующегося вещества к фронту кристаллизации.

Количественная зависимость скорости роста кристаллов от параметров процесса кристаллизации описывается следующим уравнением:

$$U = \lambda \frac{3D_0}{\eta^2} L \frac{\Delta H_V (T_0 - T)}{T_0 RT} \exp\left(-\frac{\Delta Q}{kT}\right),$$

где λ — диаметр частиц вещества, переходящего из расплава в кристалл; L — число молекул, внедряющихся в кристалл.

Как видно из этой зависимости, наибольшее воздействие на скорость роста оказывает величина переохлаждения. С увеличением величины переохлаждения ($\Delta T = T_0 - T$) скорость увеличивается, однако лишь до некоторого определенного момента. Поскольку коэффициент диффузии экспоненциально уменьшается с возрастанием величины $1/T$, где T — температура раздела фаз, влияние этого параметра с некоторого момента становится преобладающим и на кривой зависимости скорости роста от степени переохлаждения возникает максимум.

Трудность экспериментальной и теоретической оценки некоторых параметров, входящих в уравнение (D, λ, L), приводит к тому, что для описания скорости процесса кристаллизации используют уравнение

$$U = \frac{k(T_0 - T)}{\eta T},$$

где k — постоянная; η — вязкость.

Такой подход оправдан, поскольку согласно уравнению Эйнштейна $D\eta = \text{const}$. Экспериментально полученные величины и результаты расчета U по данному уравнению хорошо согласуются друг с другом.

3.1.3. Практическое значение кристаллизации расплавов и стекол

Кристаллизация расплавов — основной процесс в технологии каменного литья, плавленых огнеупорных материалов, абразивов и цементов. Этот процесс полностью определяет технологию изготовления монокристаллов тугоплавких веществ, таких, как корунд во всех его разновидностях (сапфир, рубин) или впервые разработанных в СССР монокристаллов на основе диоксида циркония, получивших название фианитов. При изготовлении большинства многофазных керамических материалов, цементного клинкера, образовании шлаков в металлургических печах также реализуется кристаллизация из расплава.

Расстекловывание или кристаллизация стекол также имеет весьма важное значение при производстве большого числа неорганических материалов, в первую очередь это относится к стеклоделию.

Если при получении стекла кристаллизация — процесс нежелательный, то для технологии стеклокристаллических материалов, эмалей и глазурей, фоточувствительных и коллоидно-окрашенных стекол процесс кристаллизации совершенно необходим. Во всех этих технологиях имеют дело с управляемой кристаллизацией.

Управляемая (направленная) кристаллизация реализуется в технологии ситаллов (стеклокристаллических материалов), т. е. материалов, полученных путем контролируемой кристаллизации стекла. Производство таких материалов включает прежде всего приготовление стекла, которому в расплавленном или пластичном состоянии придается форма изделия. На последующих стадиях изделие подвергается регулируемой термообработке, при которой стекло кристаллизуется, образуя поликристаллический материал. Следует отметить, что такой путь получения керамических материалов имеет некоторые существенные преимущества по сравнению с обычным ходом процессов керамического производства. К их числу относятся:

1) простота достижения однородности материала по химическому составу, поскольку расплавленное стекло легко перевести в гомогенное состояние;

2) возможность использования для формования изделий способов, используемых в стеклоделии, например вытягивания, выдувания, прессования, при этом изделиям может быть придана конфигурация и точные размеры, изделия могут быть полыми с тонким сечением;

3) возможность полностью исключить пористость материала;

4) возможность использования для спаивания разнородных материалов и превращения этого сочленения в стеклокристаллическое состояние путем последующей термообработки;

5) возможность широкой вариации фазового состава стеклокристаллических материалов и соответственно их свойств за счет

направленного изменения исходного состава стекла и режимов его термообработки.

Указанные особенности обусловили многочисленные исследования по проблеме стеклокристаллических материалов.

В основе получения стеклокристаллических материалов лежит принудительная кристаллизация стекла, которую организуют таким образом, чтобы зародышеобразование происходило внутри стекла, а конечный продукт имел мелкозернистую структуру. Это достигается в основном преднамеренным введением в состав стекла катализаторов зародышеобразования и отработкой режима тепловой обработки изделий.

С. Стуки — создатель первых стеклокристаллических материалов считает, что катализаторы должны обладать следующими свойствами:

1) хорошей растворимостью в стекле при температуре варки, резко убывающей при понижении температуры, что необходимо для создания пересыщения и эффективного гомогенного зародышеобразования самого катализатора;

2) низкой свободной энергией активации зародышеобразования из расплава при низких температурах, что должно обеспечить высокую скорость гомогенного зародышеобразования катализатора кристаллизации;

3) ионы и атомы катализатора должны диффундировать в стекле при низких температурах быстрее, чем компоненты матрицы, так чтобы субмикрозародыши катализатора (предзародышевые группы по А. И. Августинику) легко вырастали до критических размеров.

Существуют и другие факторы, от которых зависит способность катализатора содействовать кристаллизации основных фаз из стекла. Во-первых, межповерхностная энергия между частицами катализатора и кристаллизующейся фазой должна быть минимальной. Во-вторых, должно быть близкое сходство катализатора по кристаллической структуре и параметрам решетки с выделяющейся фазой. Этим требованиям удовлетворяют вещества различной природы. Наиболее часто используются:

1) тонкодиспергированные металлы: Ag, Au, Cu, Pt;
2) оксиды: TiO_2, Cr_2O_3, V_2O_5, ZrO_2;
3) сульфиды тяжелых металлов (железа, марганца, цинка);
4) фториды щелочных металлов.

Количество вводимых в стекло катализаторов колеблется от сотых долей процента при использовании металлических катализаторов и до нескольких процентов, если используют сульфиды, фториды или оксиды.

Механизм действия катализаторов различной природы неодинаков.

При использовании металлов они, по-видимому, сначала выпадают в виде диспергированных мельчайших кристаллов, служащих

центрами гетерогенного образования зародышей других кристаллических фаз — продуктов кристаллизации стекла.

Некоторые оксидные катализаторы зародышеобразования действуют подобно металлам, выпадая в виде мельчайших кристаллов, которые являются центрами зародышеобразования основной кристаллической фазы. Однако чаще всего оксидные катализаторы сначала способствуют разделению стекла на две несмешивающиеся фазы, одна из которых переходит в тонкодисперсную форму, причем подобное ликвационное разделение фаз может происходить либо при охлаждении из расплавленного состояния, либо уже при повторном нагревании стекла. Эмульгированная фаза неустойчива и, видимо, гомогенно кристаллизуется при повторном нагревании стекла.

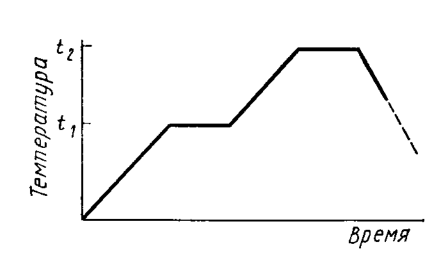


Рис. 103. Теоретический режим термообработки стекла в процессе его ситаллизации

Хотя образование зародышей кристаллизации является одним из определяющих факторов при ситаллизации стекол, процессы роста кристаллов также очень важны. Поэтому режим термообработки отрабатывается для каждого стекла отдельно. На рис. 103 изображен режим идеализированной термообработки стеклокерамики по П. Макмиллану.

Первая стадия предусматривает нагревание стекла от комнатной температуры до температуры t_1, при которой образуются зародыши. Скорость нагревания на этой стадии не играет большой роли и ограничения на эту скорость связаны прежде всего с недопустимостью высоких термических напряжений, способных вызвать растрескивание изделий.

Оптимальная температура зародышеобразования лежит в интервале температур, где вязкость изменяется от 10^{11} до 10^{12} дПа·с и определяется экспериментально.

На последующей стадии стекло нагревают с достаточно малой регулируемой скоростью так, чтобы рост кристаллов не сопровождался деформированием изделий. Верхний предел температуры t_2 кристаллизации должен быть таким, чтобы достигнуть кристаллизации с максимальной скоростью, но без деформации материала.

Весь процесс термообработки должен быть организован таким образом, чтобы образовались нужные кристаллы и в нужном количестве. Готовый продукт состоит примерно на 85% из кристаллической фазы, остаточная стеклофаза по содержанию не превышает 15%.

Следует отметить, что стеклокерамика по некоторым техническим характеристикам превосходит как стекло, так и керамику сходного состава, что делает ее весьма перспективным материалом для удовлетворения запросов техники. Стеклокристаллические ма-

териалы с особыми свойствами созданы на основе алюмосиликатных систем: $Li_2O—Al_2O_3—SiO_2$; $MgO—Al_2O_3—SiO_2$. Особенность этих материалов — их исключительно высокая термостойкость, обусловленная очень малым коэффициентом термического расширения (от $7 \cdot 10^{-7}$ до $3 \cdot 10^{-7}$) некоторых алюмосиликатов лигия и магния — главных фазовых составляющих данных материалов.

Особенно ценны в практическом отношении шлакоситаллы, в разработку составов и технологии которых выдающийся вклад внесли советские ученые: И. И. Китайгородский, Н. М. Павлушкин, П. Д. Саркисов, К. Т. Бондарев и др. Сочетание ценных технических свойств и сравнительной дешевизны приводит ко все возрастающему использованию таких материалов в быту и технике.

Сходные методы используют и при получении других стекловидных материалов. Так, например, изготовление коллоидно-окрашенных стекол основано на контролируемом образовании центров кристаллизации и росте частиц золота или других нуклеаторов в массе стекла. Процесс производства таких стекол состоит в плавлении шихты с образованием прозрачного стекла с небольшим содержанием соединений серебра или золота. Поскольку в шихте обязательно присутствуют компоненты, являющиеся восстановителями, в процессе варки имеет место выделение тонкодиспергированных продуктов восстановления, которые при быстром охлаждении становятся центрами зародышеобразования. При повторном нагревании в определенном температурном интервале присутствующие в нем центры кристаллизации вырастают до коллоидных размеров. Хорошо окрашенные стекла могут быть получены, если в стекле образуется большое число центров кристаллизации и создаются условия, исключающие чрезмерный рост частиц.

При замене в шихте, рассчитанной на получение коллоидно-окрашенных стекол, компонентов-восстановителей на оптические сенсибилизаторы создаются возможности для получения фоточувствительных стекол. После варки и охлаждения до комнатной температуры такие стекла бесцветны и прозрачны. После ультрафиолетового или другого облучения и последующей тепловой обработки в стекле образуется окрашенное изображение. Наиболее часто в качестве сенсибилизатора используют оксид церия. При ультрафиолетовом облучении светочувствительных стекол в них протекают фотохимические реакции типа

$$Ce^{3+} + Au^{+} + h\nu = Ce^{4+} + Au^{0} + \omega$$

где $h\nu$ — квант света; ω — энергия, выделяющаяся при реакции в виде теплоты.

Склонность стекол к кристаллизации находит применение также в технологии эмалей. Такие свойства, как хорошая белизна, высокая отражательная способность эмалей, достигаются также путем подбора надлежащего состава стекла и его последующей термообработки. Отличие состоит лишь в том, что при получении эмалей их глушение обеспечивается за счет процессов гомогенного образования зародышей кристаллизации и контролируемого роста кристаллов вторичной фазы, которая обеспечивает высокую степень светорассеяния стеклообразной массы эмалевого покрытия.

В керамической технологии большое значение имеет глазурование изделий. Глазурь придает влагонепроницаемость изделию, улучшает его внешний вид и повышает прочность. Непрозрачную глазурь получают введением в состав стекла нерастворимых или плохо растворимых соединений либо за счет развития в глазури при соответствующем температурном режиме тонкодисперсной кристаллической фазы. Примером второго способа может служить введение в состав глазури фторида кальция CaF_2, который, находясь в растворенном состоянии при температуре 700 или 800 °C, быстро выделяется в чрезвычайно тонкодисперсном состоянии.

В качестве глушителя глазури хорошо зарекомендовали себя некоторые оксиды, в частности TiO_2, ZrO_2, SnO_2 и др. Все эти оксиды обладают довольно высокой растворимостью в стекле (до 20%) и высоким показателем преломления. При кристаллизации этих оксидов выделяются фазы, значительно отличающиеся по показателю светопреломления ($n = 1{,}5 \dots 1{,}6$) от показателя преломления оксидных фаз ($n_{ZrO_2} = 2{,}4$; $n_{SiO_2} = 2{,}04$; $n_{TiO_2} = 2{,}5 \dots 2{,}9$). Большая разница в показателях преломления матричной стекловидной и тонкодисперсной кристаллической фаз вызывает эффективное глушение глазури.

Во всех рассмотренных примерах (коллоидное окрашивание стекла, получение светочувствительных стекол, глушение эмалей и глазури) физико-химическая суть протекающих процессов сводится к контролируемому образованию центров кристаллизации и росту кристаллов.

3.2. КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ИЗ РАСТВОРОВ

3.2.1. Зародышеобразование

Общим условием, необходимым для выделения кристаллов из раствора, является наличие пересыщения.

Применительно к растворам под пересыщением П понимается избыточная (сверх его растворимости) концентрация содержащегося в растворе вещества, т. е. $П = c - c_0$, где c_0 — растворимость, а c — концентрация содержащегося в растворе вещества.

При изучении показателей светопреломления пересыщенных растворов было установлено, что при некоторой критической степени пересыщения резко меняются оптические свойства данного раствора. Причина такого поведения — появление в растворе зародышей твердых фаз, возникающих спонтанно при определенной концентрации и температуре раствора. Соединяя на графике зависимости концентрации от температуры все точки, соответствующие резкому изменению светопреломления, получим кривую, назы-

ваемую **кривой пересыщения**, которая характеризует условия спонтанного зародышеобразования.

Представляя графически в системе координат концентрация (c) — температура T одновременно кривую насыщения и кривую пересыщения, В. Оствальд выделяет на графике $c—T$ три области (рис. 104). Ниже кривой насыщения расположена **область стабильного состояния раствора**. При введении в такой раствор твердого вещества, идентичного ранее растворенному, оно растворяется и равновесие восстанавливается, в чем и проявляется стабильность существования раствора. Область, которая расположена между кривой насыщения и кривой пересыщения, называют **метастабильной**. Спонтанное выделение твердой фазы из метастабильного раствора невозможно, но она выделяется при введении соответствующих затравок, в чем и проявляется метастабильность состояния раствора.

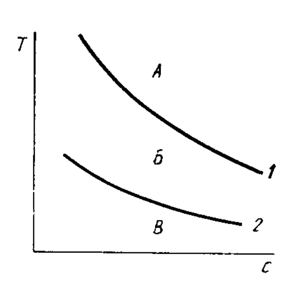


Рис. 104. Кривые пересыщения *1* и насыщения *2* раствора в координатах концентрация c — температура T:

А — лабильная область; *Б* — метастабильная область; *В* — стабильная область

Все точки, расположенные выше кривой пересыщения на диаграмме $c—T$, соответствуют состоянию пересыщенного раствора. Кривую пересыщения, отделяющую метастабильную область раствора от стабильной, называют также **кривой метастабильной растворимости**. Переход от стабильной области в метастабильную можно осуществить за счет испарения или охлаждения раствора, а также введения в раствор достаточно большого количества того же вещества.

Пересыщение раствора неустойчиво. При увеличении пересыщения раствора сверх некоторого предела наступает самопроизвольная кристаллизация. Это происходит потому, что с увеличением пересыщения резко возрастает степень ассоциации частичек растворенного вещества и образуются квазикристаллы определенных размеров. Такие квазикристаллы, хотя и могут достигать размеров коллоидных частиц, существуют кратковременно, распадаясь под воздействием тепловых движений в одних местах и одновременно возникая в других точках раствора. Когда степень пересыщения раствора достигает больших значений, находящиеся в нем квазикристаллы, выросшие до некоторого предельного размера, начинают выполнять функции зародышей кристаллизации.

Связь между размером зародыша r и требуемой степенью пересыщения c/c_0 для возможного его равновесного существования дает формула Томсона:

$$\ln\frac{c}{c_0} = \frac{\sigma\mu}{\rho r RT}, \tag{23}$$

где σ — удельная поверхностная энергия на границе раздела фаз;

ρ — плотность твердой фазы; c_0 — растворимость крупных кристаллов; c — растворимость кристаллов размера r; μ — молярная масса.

Из уравнения (23) следует, что чем меньше размер образующегося устойчивого зародыша, тем большее пересыщение требуется для его существования. Пока зародыш не достиг критического размера, его рост сопровождается увеличением свободной энергии, так как при возникновении и росте зародыша затрачивается работа на создание поверхности раздела между новой и старой фазой. Само же увеличение свободной энергии возможно благодаря флуктуациям.

О механизме образования зародышей пока нет единой точки зрения. По-видимому, наиболее вероятным следует считать предположение о возможности образования зародышей за счет срастания определенных кристаллических образований — блоков того или иного размера (одно- и двухмерных зародышей по терминологии И. Странского). Действительно, при столкновении и сращивании хотя бы двух, но достаточно крупных блоков, может образоваться кристаллическая частица, равная или даже превосходящая по своим размерам величину равновесного зародыша. Встреча и срастание таких блоков является результатом их броуновского движения, взаимного притяжения и ориентации.

Весьма вероятен и другой вариант образования зародышей кристаллических размеров. Допускается, что первым этапом возникновения устойчивого зародыша является образование гелеподобной частицы критического (или несколько большего) размера, в которой уже после ее формирования происходит упорядочение структуры до состояния, характерного для данного вещества.

Несмотря на различный характер схем, предложенных для объяснения процесса зародышеобразования, они четко показывают значение пересыщения (как условия устойчивости зародышей определенного размера и частоты встреч отдельных частиц или блоков) и времени (как условия накопления продуктивных встреч) в качестве основных факторов в процессе образования зародышей.

Рассматривая возникновение устойчивых кристаллических зародышей как флуктуационное явление, М. Фольмер получил следующее выражение для определения скорости их образования:

$$I = Ke^{-\frac{A}{kT}}, \tag{24}$$

где I — число равновесных зародышей, возникающих за единицу времени в единице объема раствора; K — коэффициент пропорциональности; A — работа образования зародыша; k — постоянная Больцмана.

Так как работа образования равновесного зародыша равна $^1/_3$ его свободной поверхностной энергии, для процесса кристаллизации

$$A = {}^1/_3 \sum \sigma_i F_i. \tag{25}$$

где σ_i — удельная поверхностная энергия; F_i — площадь i-грани.

Из уравнения (25) следует, что величина A определяется размером равновесного зародыша, который, в свою очередь, зависит от пересыщения раствора. Преобразуя уравнения (24) и (25), получаем для скорости образования зародышей следующую развернутую зависимость:

$$I = Ke^{-\left(\frac{a\sigma^3\mu N_A}{3\rho_T^2 (RT)^3 \ln^2 (c/c_0)}\right)} = Ke^{-\frac{a_0}{T^3 \ln (c/c_0)}}, \qquad (26)$$

где N_A — постоянная Авогадро; a — коэффициент, учитывающий соотношение между поверхностью и формой кристалла.

Как видно из уравнения (26), вероятность образования зародышей возрастает с повышением пересыщения раствора, причем с увеличением пересыщения раствора наиболее устойчивыми в нем становятся все более мелкие кристаллические образования, что обусловливает увеличение скорости возникновения зародышей.

Я. И. Френкелем для описания скорости образования зародышей предложена формула

$$I = K''e^{-\frac{U}{kT}}e^{\frac{A}{kT}},$$

(где U — энергия активации, зависящая от вязкости растворителя η), которая в отличие от формулы Фольмера включает в качестве одного из параметров, определяющих процесс зародышеобразования, вязкость раствора.

Необходимость включения вязкости в уравнение кинетики образования зародышей Я. И. Френкель объясняет необходимостью учета влияния отрыва молекул вещества от маточной фазы, поскольку увеличение вязкости раствора действительно должно затруднять обмен молекулами между маточной фазой и возникающим зародышем.

Из анализа уравнения (26) следует, что скорость образования зародышей должна резко возрастать с повышением температуры. Это объясняется следующими причинами. Во-первых, можно предположить, что повышение температуры увеличивает скорость образования зародышей не только вследствие уменьшения их критического размера, но также, по-видимому, и в результате уменьшения гидратации ионов, что облегчает их объединение в зародыше. Во-вторых, с повышением температуры снижается поверхностное натяжение между раствором и образующимся зародышем и, как следствие, уменьшается и работа, необходимая для его образования.

Из других факторов, влияющих на скорость зародышеобразования, необходимо отметить различные механические воздействия (размешивание, встряхивание и т. д.), а также использование ультразвуковых колебаний, которые резко увеличивают скорость образования кристаллических зародышей в пересыщенных растворах. Многочисленными экспериментальными работами установле-

но, что при кристаллизации растворов в звуковых и ультразвуковых полях скорость образования зародышей увеличивается в сотни и тысячи раз, а с повышением интенсивности колебаний уменьшается степень пересыщения, необходимая для начала кристаллизации.

Электрическое поле, наложенное на пересыщенный раствор, иногда увеличивает скорость образования зародышей. Получены экспериментальные данные, свидетельствующие о том, что под действием электрического поля резко возрастает число центров кристаллизации в пересыщенных растворах.

Поскольку изучение влияния электрического поля на процессы кристаллизации растворов начато еще сравнительно недавно, рано говорить о механизме его воздействия на эти процессы.

Магнитное поле может повышать скорость возникновения зародышей. Действие магнитного поля связывают либо с уменьшением энергии активации на величину поворота молекулы в магнитном поле, либо с уменьшением работы образования критического зародыша. Стимулирует кристаллизацию и радиоактивное излучение. Предполагается, что заряженные частицы, испускаемые радиоактивным веществом, способствуют образованию центров кристаллизации.

Скорость зародышеобразования можно существенно изменять введением в раствор различных примесных добавок, в первую очередь добавок поверхностно-активных веществ. Общепринято, что действие этих веществ связано с их адсорбцией на поверхности субмикрозародышей, препятствующей дальнейшему росту зародышей. Кроме того, они изменяют поверхностное натяжение σ между раствором и поверхностью зародыша, увеличивая работу образования зародыша.

Особое влияние на кристаллизацию растворов оказывают добавки готовых кристаллов выкристаллизовывающегося вещества. Уже около 200 лет тому назад Т. Е. Ловицем было замечено, что внесение в пересыщенный раствор кристалла того же вещества приводит к немедленной кристаллизации, в то время как кристаллы других веществ такого влияния не оказывают.

В настоящее время однозначно показано, что наличие в пересыщенном растворе готовой кристаллической поверхности является самостоятельным фактором, который способствует увеличению скорости образования зародышей в тем большей степени, чем интенсивней движение раствора относительно поверхности кристалла.

Не только «затравочные» кристаллы, но и многие другие твердые вещества ускоряют образование зародышей кристаллизации. Если контактный угол между кристаллическим осадком и поверхностью твердой частицы меньше 180°С, работа образования кристаллического зародыша на примеси меньше работы образования зародыша в объеме раствора и, следовательно, механические примеси будут увеличивать вероятность образования зародышей.

Нередко превалирующую роль играют кристаллохимические особенности кристаллизуемого вещества и примеси, в частности ориентационное и размерное соответствие параметров их кристаллических решеток. Наиболее эффективны добавки твердых веществ, изоморфных с кристаллизующейся солью, а также веществ, не являющихся изоморфными, но имеющих сходную структуру с примерно такими же параметрами кристаллической решетки.

Таким образом, процессы зародышеобразования можно довольно активно регулировать с помощью температуры, введения растворимых и нерастворимых добавок, воздействия различных электромагнитных полей.

3.2.2. Рост кристаллов

После возникновения в пересыщенном растворе устойчивых зародышей на их поверхности начинает отлагаться растворенное вещество. Кинетику этого процесса, как и при кристаллизации расплавов, характеризуют линейной скоростью роста кристаллов.

Между образованием зародышей и их ростом имеется тесная связь. Разграничение процесса кристаллизации на две стадии в известной мере условно. Это является одной из причин того, что до сих пор не разработана теория роста кристаллов, способная объяснить все особенности такого сложного гетерогенного процесса, как процесс кристаллизации.

Наибольшее значение среди теории роста кристаллов имеют диффузионная и молекулярно-кинетическая. Согласно диффузионной теории Нернста процессы на поверхности раздела фаз протекают очень быстро, а скорость гетерогенных процессов лимитируется только диффузией. При кристаллизации поверхность кристалла покрыта тонким слоем малоподвижного раствора, в котором концентрация снижается от средней величины в растворе (c) до концентрации насыщения (c_0) на самой поверхности кристалла. Этот слой и создает основное сопротивление для диффузионного перехода кристаллизующегося вещества из пересыщенного раствора на поверхность растущего кристалла. Скорость отложения вещества на гранях кристалла описывается уравнением

$$\frac{dm}{dt} = \frac{D}{\delta} S (c - c_0) = \beta S (c - c_0),$$

где m — масса вещества, перешедшего из раствора на поверхность кристалла за время t; S — поверхность растущего кристалла; D — коэффициент диффузии; δ — толщина пограничного слоя; β — коэффициент массопередачи.

Для установившегося процесса, когда масса вещества, подводимая к кристаллу диффузией, равна массе, отлагающейся на его гранях, скорость отложения вещества на гранях кристалла в общем

случае можно выразить уравнением

$$\frac{dm}{dt} = \frac{1}{\frac{\delta}{D} + \frac{1}{\beta_0}} S (c - c_0),$$

где β_0 — коэффициент скорости акта кристаллизации.

Если скорость кристаллохимической стадии намного больше скорости диффузии, т. е. $\beta_0 \gg \beta$, уравнение преобразуется в обычное диффузионное уравнение. Если же общая скорость процесса кристаллизации лимитируется самим актом присоединения частиц к кристаллической решетке ($\beta_0 \gg \beta$), уравнение принимает вид

$$\frac{dm}{dt} = \beta_0 S (c - c_0).$$

В настоящее время более признанной является молекулярно-кинетическая теория послойного роста кристаллов, предложенная М. Фольмером и развитая И. Странским и Р. Каишевым. По мнению М. Фольмера, частица кристаллизующегося вещества вначале располагается на поверхности растущих кристаллов в виде адсорбционного слоя, при переходе в который они теряют только часть своей энергии, сохраняя значительную свободу передвижения по поверхности кристалла. Между отдельными частицами в адсорбированном слое возможны неупругие соударения, в результате которых образуются двухмерные кристаллы, присоединяющиеся к кристаллической решетке в виде нового слоя. Равновесие между адсорбированным слоем и раствором устанавливается очень быстро, вследствие чего при переходе частиц в кристаллическую решетку адсорбционный слой тотчас же восстанавливается за счет поступления в него частиц из окружающего раствора.

Для образования слоя требуется определенное конечное пересыщение раствора, при котором возникает устойчивый двухмерный зародыш, разрастающийся в дальнейшем уже по всей грани.

Взгляды М. Фольмера на механизм роста кристаллов получили развитие в работах И. Странского, по мнению которого рост двухмерных зародышей происходит путем присоединения к ним целых периферийных рядов — одномерных зародышей. Если оседающий одномерный зародыш не в состоянии заполнить все ребро двухмерного зародыша, на нем образуется трехмерный угол, который является наиболее активным местом растущего кристалла (рис. 105). К трехгранным углам (положение *1*) могут непосредственно присоединяться уже отдельные ионы (молекулы или атомы), так как при этом выделяется больше энергии, чем при попадании частицы в двухгранный угол (положение *2*) или садиться на плоскую поверхность (положение *3*). При оседании частицы в трехгранный угол он исчезает, но рядом возникает точно такой же новый, куда и садится следующая частица, и т. д., пока цепочка не дойдет до края кристалла и трехгранный угол не исчезнет. После разраста-

ния зародыша по всей грани на ней возникает следующий зародыш, и процесс повторяется.

Для этого процесса весьма существенным фактором является геометрия растущей поверхности. Роль этого фактора иллюстрирует рис. 105, на котором изображена частично укомплектованная атомарно-гладкая поверхность идеального кристалла, т. е. кристалла, свободного от внутренних дефектов.

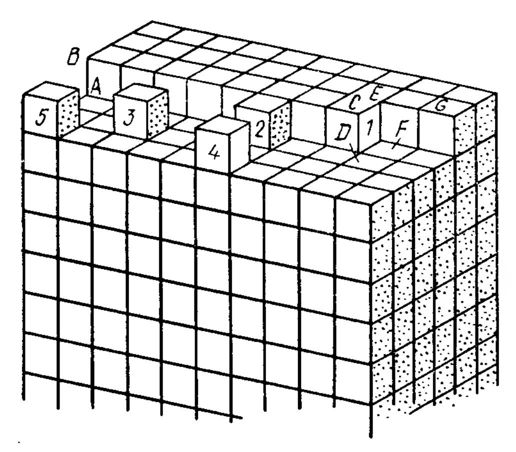


Рис. 105. Частично укомплектованная атомарно-гладкая поверхность кристалла

При этом все атомы, находящиеся в объеме кристалла, одинаковы и упакованы так, что у каждого атома имеется шесть ближайших соседних, которые соприкасаются с центральным атомом по граням куба. Кроме ближайших соседних у каждого атома имеется два соседних во второй координационной сфере, соприкасающихся с центральным атомом по ребрам куба, и в третьей сфере — восемь соседних, соприкасающихся с ним по углам куба. Такое окружение нарушается у атомов, располагающихся на поверхности кристалла, в результате чего не все атомы оказываются энергетически равноценными. Так, если рассмотреть атомы, составляющие плоскость $ABCD$ и образующие ступень и излом на ней, который возникает за счет частичной укомплектованности атомов, то можно констатировать, что наиболее благоприятной позицией для присоединения нового атома служит именно излом на ступени (положение *1*, рис. 105). Здесь присоединившийся атом образует наибольшее число связей — связи с тремя ближайшими атомами. Следующей энергетически выгодной позицией для присоединения атома служит торец ступени (положение *2*), поскольку здесь образуются связи с двумя ближайшими атомами. Наименее благоприятным положением для присоединения атомов при учете только первых ближайших соседних обладает одиночный атом на гладкой поверхности (положение *3*). Учет атомов во второй координационной сфере приводит к некоторым энергетическим различиям для атомов. Предполагается, что сила связи обратно пропорциональна квадрату расстояния от центра куба, и, считая, что ребро куба имеет длину a, силы связи можно записать в следующем виде:

для атома в первой координационной сфере $\sim 1/a$;
для атома во второй координационной сфере $\sim 1/2a$;
для атома в третьей координационной сфере $\sim 1/3a$.

Отмеченное справедливо только для кристаллов с ковалентными или ван-дер-ваальсовыми связями.

Для ионных кристаллов типа A^+B^- возникают осложнения, обусловленные необходимостью учета наряду с силами притяжения также и сил отталкивания со стороны одноименно заряженных частиц.

Рассмотрим присоединение иона A^+ к гладкой поверхности A^+B^-. Ион A^+ будет присоединяться к ней в позиции над ионом B^- с выигрышем энергии, пропорциональным $1/a$. Однако все ионы A^+ из второй координационной сферы будут отталкивать присоединенный ион с силой, пропорциональной $n/2a$ (n — число соседних атомов во второй координационной сфере). Подобным же образом его ближайшими соседями в третьей координационной сфере окажутся только ионы B^-, которые станут притягивать ион A^+ с силой, пропорциональной $m/3a$, где m — число таких соседних атомов в третьей сфере.

Таким образом, при адсорбции A^+ на гладкой поверхности A^+B^- освобождается энергия (без учета взаимодействия A^+ с атомами, расположенными за третьей координационной сферой)

$$E = \frac{\alpha}{a}\left(1 - \frac{n}{2} + \frac{m}{3}\right),$$

где α — коэффициент пропорциональности.

Для атомов в положении *3*, *4*, *5* (рис. 105) получим соответственно

$$E_3 = \frac{\alpha}{a}\left(1 - \frac{4}{2} + \frac{4}{3}\right) = \frac{\alpha}{3a},$$

$$E_4 = \frac{\alpha}{a}\left(1 - \frac{3}{2} + \frac{2}{3}\right) = \frac{\alpha}{6a},$$

$$E_5 = \frac{\alpha}{a}\left(1 - \frac{2}{2} + \frac{1}{3}\right) = \frac{\alpha}{3a}.$$

Из этого следует, что вероятность присоединения атомов *3* и *5* меньше, чем атома *4*. Аналогичные вычисления для разного числа атомов во второй и третьей координационной сфере можно сделать и для атомов в позициях *1* и *2*. При этом позиция *1* останется энергетически наиболее выгодной, а *2* по-прежнему останется на втором месте.

Количественные расчеты показывают, что для зарождения новой ступени на атомарно-гладкой поверхности требуются большие пересыщения. Между тем известно, что кристаллы растут уже при низких пересыщениях. Убедительное объяснение механизма роста кристаллов в таких условиях было дано с помощью развитых в последнее время представлений о винтовых дислокациях, генерирующих на поверхности ступень, неисчезающую в процессе роста ступень (спиральный рост кристаллов), а также с учетом экспери-

ментальных данных о существовании таких ступенек на выращенных кристаллах. Высота ступеней для большинства веществ обычно равна многим периодам кристаллической ячейки, благодаря чему ступени часто видны невооруженным глазом. Наличие подобных ступеней или террас на грани кристалла устраняет необходимость формирования двухмерных зародышей для его роста, и рост кристаллов может происходить при весьма малом пересыщении (см. ч. 1, разд. 2.5).

3.2.3. Практическое значение кристаллизации растворов в технологии силикатов

Наибольшее значение кристаллизация растворов имеет для правильного понимания процесса твердения вяжущих веществ и управления им. При схватывании и твердении синтетического вяжущего материала — гипса химизм процесса сводится к реализации реакции регидратации полугидрата сульфата кальция

$$CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O + 1{,}5H_2O \rightarrow CaSO_4 \cdot 2H_2O$$

и возникновению кристаллического сростка гидратных новообразований, выпадающих из раствора. При затворении полугидрата сульфата кальция водой он начинает растворяться с образованием насыщенного раствора. В результате реакции в растворе между полугидратом сульфата кальция и водой образуется двугидрат с меньшей растворимостью в воде по сравнению с полугидратом. Растворимость двугидрата примерно в 3,5 раза ниже растворимости полугидрата. Поэтому раствор, насыщенный по отношению к полуводному гипсу, является пересыщенным по отношению к образующему двуводному сульфату кальция, вследствие чего последний будет выделяться из раствора в виде кристаллов. Кристаллизация двугидрата приводит к снижению содержания сульфата кальция в растворе. Это дает возможность раствориться в нем новой порции полуводного гипса с образованием насыщенного раствора, из которого вновь будут выпадать кристаллы двуводного гипса. Такой переход исходной фазы (полугидрата) в новообразование (двугидрат) будет продолжаться до потери подвижности твердеющей массы (схватывание) и последующего нарастания механической прочности (твердения). Рассмотренная схема реализуется при твердении и многих других минеральных вяжущих веществ.

Кристаллизация из растворов — ключевая операция получения гидратированных силикатов, алюминатов, алюмосиликатов и других веществ, относящихся к числу многотоннажных химических продуктов. Главная роль принадлежит гидроалюмосиликатам, цеолитам, состав которых может быть выражен примерно как $R_2O(RO) \cdot Al_2O_3 \cdot mSiO_2 \cdot nH_2O$, где R — Na, K, Ca и др.

Благодаря особенности кристаллической структуры (наличие сквозных каналов и пустот, выходящих на поверхность) эти кристаллы могут выполнять функции молекулярных сит, прекрасных адсорбентов, ионообменников и катализаторов. Наиболее часто синтез этих веществ осуществляется путем гидротермической кристаллизации из растворов.

Кроме рассмотренных весьма важных областей материаловедения, процессы растворения — кристаллизации приобретают большую роль в технологии изготовления особенно ответственных керамических материалов и стекол. Эти процессы все больше вытесняют традиционные методы подготовки исходных шихт. Например, в оптическом стекловарении, в производстве сегнетоэлектрической и магнитной керамики, полупроводниковых материалов и твердых электролитов вместо традиционного смешения тонкомолотых компонентов необходимые шихты получают приготовлением смеси растворимых соединений соответствующих компонентов и воздействием на эту смесь специально подобранных реагентов — осадителей. В итоге получают тонкодиспергированную, хорошо гомогенизированную смесь. В настоящее время имеются уже многие десятки веществ, технология которых включает именно такой или сходный (сокристаллизация) способ подготовки исходных сырьевых шихт.

Иногда процесс растворения — осаждения является основной технологической операцией производства тугоплавких веществ. Например, в технологии люминофоров на основе сульфидов цинка и кадмия, вольфрамата кальция и других основание люминофора получают осаждением из водных растворов. Следует особо отметить, что кристаллизацию из растворов успешно используют не только для синтеза тугоплавких веществ в поликристаллическом состоянии, но и в виде монокристаллов, что имеет чрезвычайно большое значение для различных отраслей народного хозяйства.

Основная задача получения монокристаллов путем кристаллизации из растворов состоит в том, чтобы достигнуть пересыщения раствора без спонтанного образования многочисленных зародышей. После введения затравки необходимо установить нужное пересыщение и тем самым соответствующие скорости роста, при которых уже возможен контролируемый рост на затравке кристалла нужной степени совершенства.

Существует много методов выращивания кристаллов из жидких растворов, отличающихся друг от друга по способу создания пересыщения в растворе. Наиболее часто для выращивания тугоплавких веществ используют гидротермальный синтез и выращивание из растворов в расплавах солей.

Для гидротермального выращивания кристаллов нужны следующие условия:

1) необходимо подобрать растворитель, давление, температуру, при которых кристалл термодинамически устойчив и достаточно растворим для создания пересыщения, обеспечивающего заметные скорости роста;

2) необходимо обеспечить достаточно большое отношение полной площади поверхности растворяемой шихты к полной площади

поверхности затравочного кристалла, чтобы растворение не ограничивало кинетику роста кристаллов;

3) температурный коэффициент растворимости $\left(\frac{dS}{dT}\right)_p$ должен иметь значение, которое при соответствующем градиенте ΔT обеспечивает получение нужных пересыщений;

4) необходим реактор, способный длительно выдержать повышенные температуры и давление в сочетании с агрессивным воздействием растворителя.

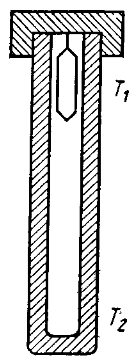


Рис. 106. Принципиальная схема реактора для выращивания монокристалла кварца

Методика гидротермального синтеза монокристаллов кварца состоит в следующем: довольно тонко измельченные кусочки α-кварца помещают на дно реактора (рис. 106), а в верхней части реактора — зоне роста подвешивают соответствующим образом ориентированные монокристальные затравочные пластинки α-кварца. Определенную часть свободного объема реактора, равную примерно 0,7 ... 0,8, заполняют щелочным раствором, чаще всего NaOH. Реактор помещают в печь вертикально и нагревают, причем нижнюю часть реактора, в которой происходит растворение, нагревают изотермически до более высокой температуры T_2, чем верхнюю — зону роста, в которой температура T_1 поддерживается постоянной. При повышении температуры уровень раствора поднимается, давление растет и в конце концов при некоторой температуре, не превышающей критическую, реактор целиком заполняется жидкой фазой. Давление зависит от температуры, распределения температур и исходной степени заполнения сосуда. При температуре в зоне растворения равной 400°C, и в зоне роста, равной 350°C, и давлении 200 МПа рост кварца идет с заметной скоростью приблизительно 1 мм/сут в направлении (0001). За скорость роста принимают приращение толщины затравки, деленное на длительность экспозиции. Как показали исследования, кинетика роста кристаллов кварца определяется следующими факторами:

1) природой и концентрацией минерализатора, которые регулируют пересыщение;

2) степенью заполнения автоклава при комнатной температуре, оказывающей влияние на растворимость и, как следствие, на пересыщение;

3) температурой кристаллизации, определяющей константу скорости роста кристаллов;

4) разностью температур (ΔT) между зонами растворения и кристаллизации, влияющей исключительно на ΔS;

5) ориентировкой затравок, оказывающей заметное влияние на константу скорости роста;

6) отношением площади поверхности растворения к площади растущей поверхности (если это отношение меньше 5).

При выращивании кристаллов из растворов в расплавах солей используют высокую растворимость кристаллов тугоплавких соединений в неорганических солях при температурах, превышающих температуру плавления последних. Обычно поступают следующим образом: компоненты растворяют при температуре, несколько превышающей температуру насыщения, а затем медленно охлаждают. Рост происходит на спонтанно образующихся зародышах. Так как затвердевший расплав представляет собой механическую смесь синтезируемых кристаллов и растворителя, приходится отделять эти вещества друг от друга. Чаще всего это достигается обработкой затвердевшей массы реагентом, не действующим на кристаллы, и в то же время переводящим сопутствующую фазу или фазы в растворенное состояние. В качестве таких растворителей часто используют сильные неорганические кислоты. Альтернативный вариант разделения выращенных кристаллов и растворителя заключается в создании таких условий, при которых растворитель изотермически испаряют.

Успешное проведение процесса во многом определяется правильным выбором растворителя, к которому предъявляются следующие требования:

1) в условиях роста растворяемое вещество должно быть устойчивой твердой фазой;

2) растворитель должен значительно понижать температуру кристаллизации вещества при возможно большей его концентрации в расплаве (растворимость должна быть в пределах 10—50%) и значительном температурном коэффициенте растворимости [~1% (мас.) на 10°]. Практически выполнение этого требования означает, что температура плавления растворителя должна быть значительно ниже температуры плавления кристаллизуемого вещества;

3) летучесть растворителя при рабочих температурах должна быть низкой во избежание интенсивного испарения растворителя в процессе кристаллизации. Практически это означает, что температуры кипения и плавления растворителя должны сильно отличаться;

4) растворитель должен обладать низкой растворимостью в выращиваемых кристаллах. Для исключения возможности образования твердых растворов радиусы ионов растворителя должны как можно сильнее отличаться от ионных радиусов кристаллизуемого вещества;

5) образующийся расплав должен обладать минимальной вязкостью в рабочем интервале температур, чтобы обеспечить хороший рост кристаллов при нужных скоростях кристаллизации;

6) растворитель не должен реагировать с материалом тигля;

7) растворитель должен легко отделяться от выращенных кристаллов, поэтому растворитель в отличие от синтезированных кристаллов должен хорошо растворяться в воде или других реагентах.

Внедрению метода кристаллизации из растворов в расплавах способствовал успешно разработанный Ремейкой способ выращивания одного из наиболее важных для развития современной теории сегнетоэлектричества и развития радиотехники вещества $BaTiO_3$. В качестве растворителя Ремейка использовал KF. Этот растворитель оказался лучше других, поскольку, во-первых, он не очень сильно взаимодействует с Pt; во-вторых, плотность $BaTiO_3$ больше плотности KF, в-третьих, KF легко выщелачивается водой.

По стандартной методике Ремейки расплав, содержащий 30% (мас.) $BaTiO_3$ и 70% (мас.) KF, в течение 8 ч нагревают в тигле с герметично закатанной крышкой от 1150 до 1200°C. Затем печь охлаждают до температуры 900...1000°C со скоростью порядка 20...50°/ч. Расплав декантируют, а кристаллы охлаждают до комнатной температуры в отжиговой печи со скоростью 10...50°/ч, после чего их механически отделяют от расплава и затем промывают горячей водой.

Кристаллизация из растворов в расплавах используется активно не только для изготовления монокристаллов, но и поликристаллических веществ. Это, в частности, можно проиллюстрировать на примере изготовления некоторых видов оксидных люминофоров и такого крупнотоннажного продукта технологии силикатов, как портландцементный клинкер.

Основной операцией в технологии люминофоров является прокаливание шихты, иногда с промежуточным перетиранием. Так получают, в частности, силикаты $(Zn, Be)_2SiO_4 \cdot Mn$, $CaMg(SiO_3)_2 \cdot Ti$ и другие люминофоры на основе солей кислородсодержащих кислот. Для ускорения твердофазовой реакции образования матрицы люминофора часто используют плавни. Механизм их действия можно представить следующим образом. Одно из реагирующих веществ, обладающее наибольшей растворимостью в создаваемой плавнем жидкой фазе, диффундирует через нее ко второму менее растворимому веществу и взаимодействует с ним. Вследствие этого содержание первого вещества в жидкой фазе снижается, что приводит к растворению в плавне новых порций этого вещества и к поддержанию обусловливающего диффузию градиента концентраций. Поэтому, несмотря на небольшое содержание плавня (обычно несколько процентов от массы шихты), действие его часто оказывается довольно эффективным. После завершения прокаливания плавень отделяется от люминофора выщелачиванием в воде или других растворителях.

Весьма примечательный результат по своим научно-техническим показателям был получен при использовании кристаллизации из растворов в расплавах в технологии портландцементного клинкера.

По предложению Б. И. Нудельмана, во вращающуюся печь — основной обжиговый агрегат цементной промышленности, вводится хлорид кальция $CaCl_2$, имеющий намного меньшую температуру плавления по сравнению с температурой плавления эвтектических клинкерных расплавов. В результате этого температура клинкерообразования снижается на несколько сот градусов. Следует особо отметить, что в результате большого перепада температур от холодного к горячему концу вращающейся печи в них осуществляется циркуляция плавня — хлорида кальция. В горячей зоне температура в печи достаточно высока для испарения хлорида кальция, благодаря чему последний возгоняется и вместе с отходящими газами выносится в холодную часть печи, не выходя, однако, за ее пределы вследствие конденсации на поступающей с холодного конца печи сырьевой смеси.

Обостряющаяся с годами проблема энергетического обеспечения различных отраслей народного хозяйства делает рассмотренный подход весьма перспективным и для других разновидностей технологии силикатных и тугоплавких неметаллических материалов.

3.3. ПРОЦЕССЫ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ

Среди способов синтеза силикатных и тугоплавких неметаллических материалов процессы кристаллизации (конденсации) из газовой фазы не находили активного применения вплоть до 50-х годов XX в., когда ситуация стала резко изменяться в связи с развитием новых отраслей науки и техники, потребовавших создания материалов с ранее невиданными свойствами. Это произошло потому, что примерно в те же годы была выявлена очень сильная зависимость свойств материалов от их чистоты, а в газовой фазе значительно проще, чем в жидком и тем более твердом состоянии, достичь высокой степени чистоты. Кроме того, кристаллизация из газовой фазы оказалась вне конкуренции при решении поставленной развитием микроэлектроники задачи получения тонкопленочных материалов, одномерных и двумерных монокристаллов. Наконец, из газовой фазы иногда оказывается проще, чем традиционными путями, получать изделия из карбидов и других сверхтугоплавких соединений, а также соединений, склонных к диссоциации при высоких температурах.

3.3.1. Теоретические основы кристаллизации из газовой фазы

Материал, получаемый в системе газ — твердое тело, должен обладать достаточно высоким давлением пара, чтобы в определенных условиях можно было осуществить кристаллизацию (конденсацию) материала из пересыщенного пара. Поэтому в основе всех технологических процессов получения материалов из газовой фазы лежит совокупность двух явлений — испарения и конденсации или сублимации. Анализ этих явлений требует использования диаграммы состояния, иллюстрирующей равновесие между паром и твердым веществом.

Из рис. 107, на котором в общем виде представлена диаграмма состояния однокомпонентной системы, видно, что как твердой, так и жидкой фазе соответствует своя кривая, описывающая двухфазные равновесные процессы сублимации или испарения. Кривая равновесия пар — жидкость обрывается в критической точке, где плотности обоих изотропных фаз становятся равными и различие между фазами исчезает. В этой точке скрытая теплота испарения обращается в ноль. Координаты критической точки: критические давления, температура и плотность — характерные постоянные для каждого вещества.



Рис. 107. Диаграмма состояния однокомпонентной системы

Важной практической характеристикой вещества, по которой оценивается его летучесть (способность испаряться), является температура кипения, при которой давление насыщенного пара вещества становится равным 0,1 МПа. Фигуративные точки, находящиеся на этой кривой, соответствуют состоянию равновесия, под кривой — ненасыщенному, а над кривой — пересыщенному пару. Пар данного давления, имеющий по сравнению с насыщенным паром более высокую температуру, называют перегретым паром, а более низкую — пересыщенным паром. Состояние пересыщенного пара метастабильно, обычно самопроизвольно наступает конденсация или кристаллизация.

При любом начальном состоянии системы можно, повышая давление от p_1 до p_2 при $T=\text{const}$ или понижая температуру от T_2 до T_1 при $p=\text{const}$, перевести систему в метастабильное состояние.

Так, например, охлаждение перегретого пара (рис. 107) при постоянном давлении делает его насыщенным, после чего должен идти процесс конденсации при постоянных температуре и давлении до полного перехода пара в жидкость. Если при давлении p_1 температура T_1 ниже температуры кипения, то устойчивой фазой будет жидкая фаза, а если выше этой температуры, то устойчивой фазой будет перегретый пар.

Если же температура конденсации лежит ниже температуры плавления извлекаемого вещества, то часть вещества будет получаться в виде твердой фазы. При быстрых скоростях потока и быстром охлаждении вся масса конденсирующегося вещества получается в форме мелкодисперсных кристаллов. Именно такой ход процессов присущ всем методам получения разнообразных материалов путем кристаллизации (конденсации) из газовой фазы.

Как и кристаллизация растворов, расплавов и стекол, процесс кристаллизации из газовой фазы включает два этапа, первый — возникновение зародыша кристаллической фазы, способного к дальнейшему росту. Второй — дальнейший рост этого зародыша.

Условием для возникновения зародыша, способного к дальнейшему росту, является наличие пересыщения. Чтобы создать пересыщение, прибегают, как правило, к понижению температуры. Допустим, что температура падает от точки A к точке M, в которой обе фазы находятся в равновесии. При дальнейшем понижении температуры от точки M к точке B пересекается линия равновесия. Степень пересыщения в точке B измеряется разностью давлений Δp. При температуре, отвечающей точке B, начнется зародышеобразование. Механизм зародышеобразования в данном случае существенно не отличается от механизма при кристаллизации из растворов (см. ч. 3, разд. 3.2).

Нет принципиальных отличий и в механизме роста кристаллов из газовой фазы и, например, из раствора. Атомы, достраивающие кристалл, адсорбируются на его поверхности и быстро диффундируют по поверхности кристалла на большие расстояния до того, как они вновь испарятся или будут захвачены ступенями роста в том месте, где они образуют наибольшее число связей с кристаллом. Многократное повторение таких захватов адсорбированных атомов ступенями роста приводит к тому, что ступень роста за счет этого достраивания движется по поверхности кристалла до тех пор, пока она не достигнет грани кристалла. Когда это произойдет, ступень роста как таковая исчезает и, чтобы рост кристалла продолжался, необходимо образование новой ступени. Ее образование начинается с адсорбции или хемосорбции одиночного атома на поверхности и развивается присоединением к нему соседних атомов. Средний радиус зародыша r, с достижением которого такой островок начинает разрастаться, можно найти из условия, что вероятность присоединения атома равна вероятности его отрыва:

$$r = \frac{S_0 \gamma}{kT \ln \alpha},$$

где S_0 — площадь, занимаемая атомом в слое; γ — удельная свободная краевая энергия зародыша (зависит от его ориентации); k — постоянная Больцмана; α — относительное пересыщение ($\alpha = p/p_0$).

Островок радиусом больше r станет разрастаться, а при меньших размерах сокращаться и ликвидироваться. Вероятность образования двухмерных зародышей на грани растущего кристалла является весьма чувствительной функцией пересыщения. Она оказывается ничтожной при малых степенях пересыщения. Теоретически показано, что для осуществления кристаллизации p/p_0 должно быть не менее 25 ... 50%.

Таким образом, процесс роста представляет собой такую последовательность повторяемых операций присоединения единичных частиц (атомов, молекул) к поверхности кристалла и перемещения по ней:

1) присоединение атома к поверхности за счет адсорбции или хемосорбции;

2) двумерную диффузию атома к ступени;

3) присоединение атома к ступени;

4) одномерную диффузию вдоль ступени к излому;

5) присоединение у излома.

В реальной практике, однако, зафиксировано немало примеров, когда процесс роста не согласуется с описанной идеализированной схемой. Экспериментально показано, что рост кристаллов из паровой фазы, так же как из растворов, происходит с заметной скоростью и при низких значениях пересыщения, далеких от критической степени пересыщения. Поскольку причины этого явления при обсуждении кристаллизации растворов подробно не анализировались, ниже дается краткое изложение существующих по данному вопросу воззрений.

Н. Кабрера и Ф. Франк первыми сформулировали теорию, объясняющую возможность непрерывного роста кристаллов даже при низких пересыщениях. Они рассматривают дислокации как источник невырождающихся ступеней роста спиральной формы. Адсорбированные атомы диффундируют по направлению к таким ступеням роста, за счет чего они достраиваются. Однако рост кристалла никогда не завершается образованием полностью достроенного атомного слоя. При наличии винтовой дислокации процесс роста протекает как вращение ступени вокруг точки ее соединения с дислокацией (см. ч. 1, разд. 2.5).

3.3.2. Роль кристаллизации из газовой фазы в технологии тугоплавких материалов. Основные разновидности процессов

В настоящее время основной областью материаловедения, в которой процессы газофазной кристаллизации начинают занимать доминирующее положение, является получение поликристаллических пленок как оксидных, так и бескислородных соединений, двухмерных и одномерных (нитевидных) монокристаллов этих веществ, а также стекловидных материалов.

Существующие способы получения тугоплавких веществ из газовой фазы можно разделить на две группы: кристаллизация без участия химической реакции (метод возгонки — сублимации) и кристаллизация с участием химической реакции (метод транспортных химических реакций).

При использовании кристаллизации без участия химической реакции вещество переносится к растущему кристаллу в результате возгонки. Поэтому успешное проведение процесса возможно, если вещество ниже температуры плавления обладает заметной упругостью паров, которая к тому же достаточно сильно зависит от температуры. Схема получения пленок и кристаллов этим методом

представлена на рис. 108. Вещество помещают в запаянную кварцевую ампулу, осуществив предварительную откачку из нее воздуха (если вещество инертно по отношению к воздуху, то откачка и не обязательна). Иногда ампулу после откачки заполняют до определенного давления газом, препятствующим разложению, или инертным газом.

Таким способом получают монокристаллы и пленки многих сульфидов, селенидов, теллуридов, галогенидов, полупроводниковых соединений $A^{III}B^{V}$ и даже таких тугоплавких веществ, как карбиды. Метод возгонки — сублимации успешно использован для выращивания нитевидных кристаллов оксида магния ($t_{пл}=2800°C$) и карбида кремния ($t_{пл}=2700°C$).

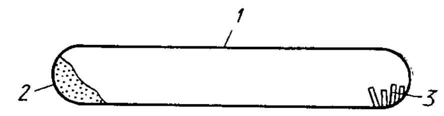


Рис. 108. Схема процесса выращивания монокристаллов методом возгонки — сублимации:

1 — ампула; *2* — порошок; *3* — монокристалл

При получении кристаллов и пленок веществ, не обладающих заметной упругостью пара ниже температуры плавления или нарушающих свою стехиометрию в процессе испарения, применяют кристаллизацию с участием химических реакций — метод химических транспортных реакций. Этот метод основан на использовании обратимых гетерогенных реакций, в результате которых вещество переносится из зоны испарения в зону роста.

Основные условия успешного проведения транспортной реакции следующие:

1) необходимо выбрать химическую реакцию, в которой нужная фаза была бы единственным устойчивым твердым продуктом в интересующей области температур и парциальных давлений газовых составляющих;

2) свободная энергия реакции должна быть близкой к нулю, что гарантирует обратимость процесса и обеспечивает присутствие значительного содержания реагирующих веществ и продуктов реакции;

3) величина ΔH должна быть отличной от нуля, чтобы равновесие реакции можно было сместить в направлении образования кристаллов в зоне роста и в обратную сторону в зоне испарения за счет разности температур между зонами. Величина ΔH определяет таким образом разность температур ΔT, которая не должна быть слишком малой, так как в противном случае будет трудно регулировать температуру и ход процесса кристаллизации;

4) для выращивания в достаточно короткие сроки монокристаллов и пленок необходима быстрая кинетика роста.

Г. Шефер выделяет три стадии процессов выращивания кристаллов методом транспортных реакций:

1) гетерогенная реакция на исходном веществе;

2) перенос летучих компонентов газом;

3) гетерогенные обратимые реакции в том месте, где образуются кристаллы. Наиболее ответственной стадией среди них является вторая стадия — стадия переноса.

Как считает Р. Лодиз, в принципе возможны три режима переноса.

1. При давлении менее 10^{-4} МПа средняя длина свободного пробега атомов в газовой фазе сравнима с размерами обычной аппаратуры или превышает их, благодаря чему скорость переноса будет определяться скоростью движения атомов, которая, согласно элементарной кинетической теории, выражается формулой

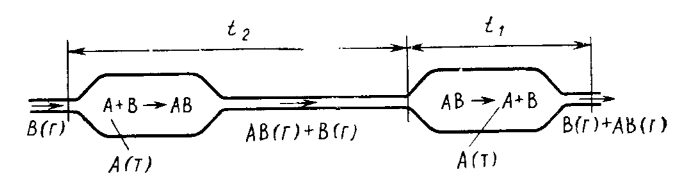


Рис. 109. Схема установки для кристаллизации из газовой фазы с участием химической реакции в замкнутом реакционном объеме

$$v = \sqrt{\frac{3RT}{M}},$$

где v — среднеквадратичная скорость; R — универсальная газовая постоянная; T — абсолютная температура; M — молярная масса.

2. При рабочих давлениях от 10^{-4} до 0,3 МПа перенос в газе происходит в основном за счет диффузии. Такой процесс описывается законом Фика и при постоянном градиенте концентраций коэффициент диффузии будет уменьшаться с ростом общего давления.

3. При давлениях порядка 0,3 МПа и более первостепенное значение в движении газа приобретает тепловая конвекция.

На практике при выращивании кристаллов из газовой фазы перенос почти всегда определяется диффузией и именно диффузия является лимитирующей стадией роста.

Кристаллизация из газовой фазы с участием химической реакции в замкнутом реакционном объеме схематично представлена на рис. 109. В системе создаются: зона испарения с температурой t_1 (или t_2) и зона кристаллизации с температурой t_2 (или t_1).

В зоне испарения газообразное вещество B реагирует с подлежащим переносу веществом A, образуя газообразный продукт, который за счет диффузии или конвекции переносится в зону кристаллизации, где в результате изменения температуры равновесие реакции смещается влево и на затравке(подложке) кристаллизуется выделяющееся из газовой фазы вещество A:

$$A(т) + B(г) \rightleftarrows AB(г).$$

Градиент концентраций, необходимый для переноса (транспорта) вещества, создается вследствие различия в температурах между двумя участками запаянной чаще всего кварцевой ампулы, в одном из концов которой находится исходный материал, а в другом растут кристаллы. Таким путем получают кристаллы сульфида цинка по реакции

$$ZnS(т) + 2HCl(г) \rightleftarrows ZnCl_2(г) + H_2S(г)$$

При этом в зоне повышенной температуры (t_1), где расположен исходный порошок ZnS, реакция сдвинута в сторону образования $ZnCl_2$ в большей степени, чем в зоне с более низкой температурой. В результате возникает градиент концентрации хлорида цинка и происходит диффузия его из зоны, где реакция идет слева направо, в зону, где эта же реакция идет в обратном направлении, приводя к образованию кристаллов ZnS. Температура t_1 поддерживается равной примерно 1050°С, а $t_2 \sim 940$°С.

Другим примером реализации рассматриваемого процесса могут служить эндотермические реакции диспропорционирования. Наиболее важное значение они имеют при получении тонких монокристаллических слоев полупроводников Si и Ge на полупроводниковых подложках

$$Si + SiX_4 \rightleftarrows 2SiX_2(г)$$

где X — F, Cl, Br, I. Температура t_1 в этом процессе составляет порядка 1100°С, а t_2 — 900°С.

Такой метод обычно называют *эпитаксиальным ростом*. Наиболее важной характеристикой тонких пленок является качество их сцепления с подложкой. Качественное же сцепление может быть обеспечено тогда, когда структура пленки согласована со структурой материала подложки, т. е. когда имеет место эпитаксия.

Кроме рассмотренных двух основных разновидностей процессов кристаллизации из газовой фазы в технике находит большое применение еще одна разновидность этих процессов — кристаллизация с использованием парофазных реакций. Последняя отличается от описанных процессов кристаллизации отсутствием подлежащей переносу твердой фазы. Материалом для кристаллизации служат пары летучего соединения, переносимые транспортирующим агентом. Проходя через нагретую реакционную камеру, захваченные пары, благодаря взаимодействию с транспортирующим газом или термическому разложению, выделяют вещество, кристаллизующееся на стенках реакционной камеры или на затравке. Метод пригоден не только для получения моно- и поликристаллических веществ, но также и для получения стекловидных пленок и стекла.

Таким путем Шефер, который использовал реакцию

$$2AlCl_3(г) + 3H_2(г) + 3CO_2(г) \rightarrow Al_2O_3(т) + 3CO(г) + 3HCl(г)$$

вырастил сапфир, с использованием реакции толуола и $SiCl_4$ на раскаленной проволоке был выращен карбид кремния SiC.

Большое значение имеет способ высокотемпературного парофазного синтеза особо чистого кварцевого стекла, в основе которого лежит реакция

$$SiCl_4 + 2H_2O \rightarrow SiO_2 + 4HCl$$

Этот метод позволяет получить высококачественное кварцевое стекло, отличающееся хорошими оптическими характеристиками и высокой радиационной стойкостью.

В перспективе роль процессов кристаллизации из газовой фазы несомненно возрастет еще больше. Эти процессы позволяют получать при сравнительно невысоких температурах достаточно совершенные кристаллы, успешно регулировать стехиометрический состав синтезируемых материалов, очень точно регулировать толщину тонких пленок, создавать *p—n*-переходы, меняя состав газа, выращивать нитевидные кристаллы, которые в силу своей огромной механической прочности должны сыграть немалую роль при создании материалов будущего.

Контрольные вопросы

1. Из каких двух стадий состоит процесс образования структурно упорядоченной кристаллической фазы из неупорядоченных раствора, расплава или газовой фазы? Какова роль каждой из этих стадий в процессе кристаллизации?
2. Чем отличается гомогенное зародышеобразование от гетерогенного? Докажите с помощью зависимости Фольмера, что энергия активации процесса гетерогенного зародышеобразования меньше, чем гомогенного.
3. Опишите механизм роста кристаллов в слабо- и сильнопересыщенных растворах и расплавах. Какую роль играют дислокации в процессе роста кристаллов?
4. Какова зависимость скорости зародышеобразования и линейной скорости роста кристаллов от степени переохлаждения расплава? Как можно использовать эту зависимость для регулирования микроструктуры закристаллизованного материала?
5. Приведите примеры, иллюстрирующие практическое значение процесса кристаллизации в технологии силикатных и других тугоплавких материалов.
6. Опишите способы синтеза тугоплавких веществ из газовой фазы и значение транспортных реакций при этом синтезе.

ГЛАВА 4
ПРОЦЕСС РЕКРИСТАЛЛИЗАЦИИ

4.1. ХАРАКТЕРИСТИКА ГРАНИЦ ЗЕРЕН В ТВЕРДОМ ТЕЛЕ

Настоящая глава посвящена анализу твердофазовых процессов роста кристаллов, часто объединяемых понятием рекристаллизации. Эти процессы играют большую роль при получении различных продуктов технологии силикатов, оказывая существенное влияние на ход синтеза и конечные свойства этих материалов. За исключением процесса твердофазового выращивания монокристаллов, рекристаллизация протекает в условиях, при которых главным звеном являются отдельные зерна. В связи с этим, прежде чем переходить к обсуждению процессов рекристаллизации, необходимо кратко осветить существующие представления о характеристиках как отдельных зерен, так и их совокупности.

Применяемые в технике материалы обычно представляют собой поликристаллические материалы. Если твердое тело содержит более одного кристалла, то возникают области несогласованности в местах соприкосновения соседних кристаллов. Каждый отдельный кристалл принято называть зерном, а область несогласованности — границей зерен. Прямое наблюдение материалов в виде специально изготовленных из них препаратов — аншлифов с помощью металлографической микроскопии позволяет фиксировать непосредственно наличие границ зерен в различных материалах. На рис. 110 приведена микрофотография портландцементного клинкера, иллюстрирующая природу различных фаз, из которых состоит этот материал, и наличие границ зерен. В физико-химическом аспекте важно отметить, что атомы на границе зерен имеют повышенную энергию по сравнению с атомами внутри зерна, и как следствие этого большую реакционную способность. В связи с этим важное значение приобретает площадь границ зерен, приходящаяся на единицу объема. Существуют статистические подходы, позволяющие при наличии сведений о микроструктуре образца оценить площадь зерен, приходящихся на единицу объема S_V (м^2/м^3). Не приводя вывода и строгого доказательства, отметим лишь, что

$$S_V = 2P_a, \quad (27)$$

где P_a — число точек пересечения границ зерен на 0,01 м длины произвольной прямой, пересекающей площадь аншлифа.

Энергия границ зерен оценивается экспериментально, обычно она варьирует в пределах от 0,1 до 1 Дж/м^2 и сильно зависит от таких факторов, как состав и ориентировка соседних зерен. Энергия, присущая границе зерна, может быть объяснена на основе представлений об относительной плотности упаковки атомов и энергиях связей. Атомы, расположенные вдоль границы зерен, имеют меньшие координационные числа, чем атомы, расположенные в правильной решетке кристалла, так как с внешней стороны они лишены соседних атомов.

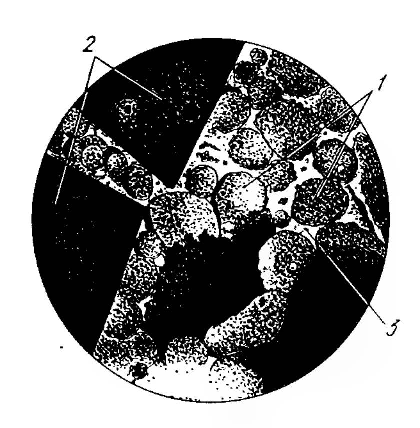


Рис. 110. Микроструктура портландцементного клинкера:

1 — Ca_2SiO_4; *2* — Ca_3SiO_5; *3* — промежуточное вещество клинкера

Из анализа микроструктуры, изображенной на рис. 110, видно, что главные ее характеристики — размер, форма и ориентировка зерен различных фаз. Каждая из этих особенностей влияет на свойства материалов.

Размер зерен. Этот параметр трактуют часто как средний диаметр, выявляемый в поперечном сечении. Такой подход дает лишь приближенное представление о размере зерна, так как действительная форма зерна отличается от сферической и поперечное сечение не дает возможности определить полный диаметр каждого зерна. Задавшись формой зерен, можно определить число зерен по значению площади границ, найденной из уравнения (27). Из геометрических соображений следует, что

$$N_V = (S_V/F)^3,$$

где N_V — число зерен в единице объема; S_V — площадь границ зерен на единицу объема; F — коэффициент формы, составляющий 3 для кубических зерен и примерно 2,7 для равноосных некубических зерен.

Форма зерен. Материалы с симметричными кристаллическими структурами обычно имеют равноосные зерна. В результате кристаллизации могут образовываться удлиненные зерна. Степень удлиненности обычно характеризуют отношением длины к ширине зерна. Из микроструктуры портландцементного клинкера (рис. 110) видно, что ортосиликат кальция (белит) образует округлые зерна, а формы выделения оксиортосиликата кальция (алита) в составе клинкера — пластинчатые кристаллы.

Преимущественная ориентировка. Такая ориентировка важна при формировании материалов с особыми механическими свойства-

ми, а также при изготовлении сегнетоэлектриков и магнитодиэлектриков. Она проявляется в том, что в отличие от микроструктур с беспорядочно ориентированными зернами, для которых число нормалей к плоскостям одного семейства (*hkl*) одинаково по всем направлениям, при возникновении преимущественной ориентировки это число становится зависимым от направления.

Особые границы. Кроме границ зерен, характеризующихся большими углами разориентировки между соседними зернами и отсутствием упорядоченного расположения атомов, существуют и другие границы с более тонкой структурой. Например, в пределах одного зерна обнаруживаются малоугловые границы или границы субзерен, а также двойниковые границы.

Если угол между соседними кристаллитами мал, то возникающая при этом малоугловая межзеренная граница состоит из выстроившихся в ряд дислокаций. Схематично это видно из рис. 111, где показана двухмерная чисто наклонная граница *AB*. Разориентация, как следует из рис. 111, достигается введением ряда краевых дислокаций, показанных в виде перевернутых букв Т. Подобные малоугловые границы широко распространены во всех кристаллах и отдельных зернах, которые иногда, на первый взгляд, кажутся совершенными.

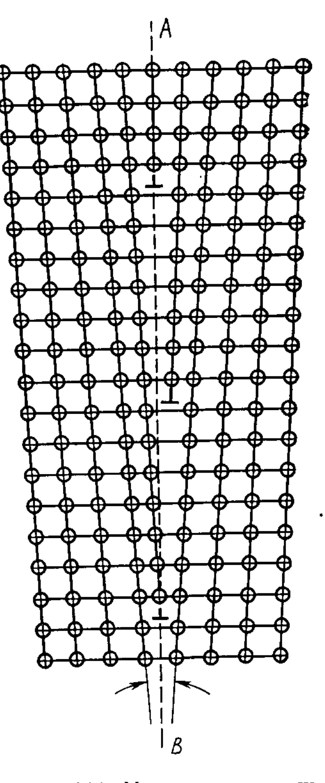


Рис. 111. Малоугловая межзеренная граница

В многочисленных природных силикатах и синтетических материалах установлено наличие так называемых двойников — закономерных сростков двух кристаллических блоков, в которых плоскость срастания создает два зеркальных отражения. Атомы, примыкающие к двойниковой границе, полностью скоординированы с ближайшими соседними, и искажения решетки пренебрежимо малы. Поэтому для двойниковой границы характерна низкая энергия, обусловленная нарушением координации с более дальними соседними атомами по сравнению с лежащими в плоскости срастания.

4.2. ПЕРВИЧНАЯ И ВТОРИЧНАЯ РЕКРИСТАЛЛИЗАЦИЯ

До настоящего времени нет однозначной трактовки понятия рекристаллизация, вследствие чего рекристаллизация подразделяется на два типа: первичная (истинная) и вторичная (собирательная).

Впервые термин рекристаллизация был использован в области металловедения, где под рекристаллизацией понимают процесс, при котором в твердом теле, подвергнутом пластической деформации, происходит образование центров кристаллизации и последующий рост кристаллов, свободных от напряжений за счет кристаллов, искаженных при пластической деформации.

Первичная рекристаллизация используется в металловедении для возврата свойств к наблюдаемым у недеформированного металла. Движущей силой процесса первичной рекристаллизации является уменьшение свободной энергии системы при превращении деформированных кристаллов в свободные от внутренних напряжений, менее дефектные и более стабильные кристаллы. Процесс первичной рекристаллизации подчиняется следующим правилам:

1) для рекристаллизации необходима некоторая минимальная деформация;

2) чем больше деформация, тем ниже температура рекристаллизации;

3) при температурах, превышающих температуру рекристаллизации данного металла, снижается роль деформации. При разных степенях деформации получаются близкие результаты;

4) температура рекристаллизации снижается при увеличении продолжительности отжига;

5) конечный размер зерен определяется величиной деформации, начальным размером зерен и температурой кристаллизации.

Как уже отмечалось, первичная рекристаллизация обычно наблюдается при термической обработке металлов, которые подвергаются значительной деформации при обычных методах производства. Неметаллические тугоплавкие материалы, не отличающиеся пластичностью, за редким исключением, не подвержены пластической деформации, поэтому первичная рекристаллизация в них обычно не наблюдается.

В технологии силикатов и тугоплавких неметаллических материалов имеет место особый вид рекристаллизации — собирательная рекристаллизация, не связанная с предварительной деформацией материала. В основном термин рекристаллизация в технологии силикатов используют для обозначения процесса, при котором происходит рост небольшого числа крупных кристаллов за счет более тонкозернистой массы. В результате вторичной рекристаллизации происходит изменение микроструктуры и свойств силикатных материалов.

Движущей силой процесса вторичной рекристаллизации, так же как и процесса первичной рекристаллизации, является стремление системы к уменьшению поверхностной энергии. Оно достигается не за счет снятия внутренних напряжений, а за счет уменьшения поверхностной энергии при превращении малых кристаллов в большие и ориентационных эффектов.

Рост зерен происходит благодаря перемещению межзеренных границ, при этом движущая сила роста определяется избыточной свободной энергией границ зерна. Механизм роста крупного зерна за счет мелких зерен иллюстрирует рис. 112.

Если через $\sigma_{м/м}$ обозначить межфазное натяжение между малыми зернами, а через $\sigma_{м/кр}$ — между малыми и большими зернами, то справедливо следующее неравенство:

$$\Delta S_{м/кр}\sigma_{м/кр} < \Delta S_{м/м}\sigma_{м/м}, \quad (28)$$

где $\Delta S_{м/м}$ — изменение площади границ между зернами малого размера; $\Delta S_{м/кр}$ — изменение площади границ между малыми и большими зернами.

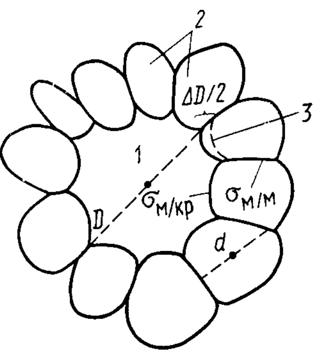


Рис. 112. Схематический рост зерна при рекристаллизации:

1 — крупное зерно; *2* — маленькие зерна; *3* — граница раздела после роста (то же самое и с другими зернами)

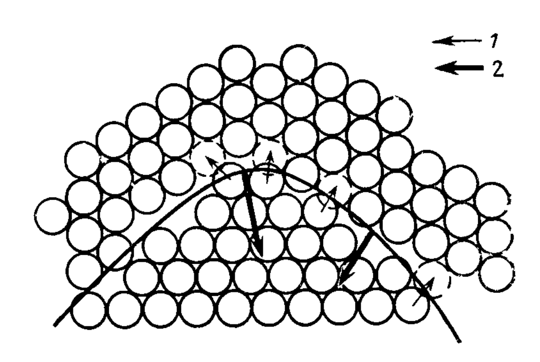


Рис. 113. Диффузия через границы зерен при рекристаллизации:

1 — смещение атомов; *2* — движение границы

Предположив, что зерна имеют округлую форму и что диаметр большого зерна равен D, можно записать:

$$\Delta S_{м/м} = \frac{\Delta D}{2} n,$$

$$\Delta S_{м/кр} = \pi \Delta D,$$

где n — число малых зерен, соприкасающихся с большими зернами.

Если принять за d средний диаметр маленького зерна, то n с учетом ряда допущений может быть приравнено $\pi \frac{D}{d}$. Подстановка соответствующих значений в уравнение (28) дает следующее условие роста зерна:

$$D > \frac{2\sigma_{м/кр} d}{\sigma_{м/м}}.$$

В уравнении (28) используется некоторое усредненное значение поверхностных энергий. В действительности же межзеренные границы характеризуются значениями σ, зависящими от ориентации зерен и положения плоскости границы относительно зерен. Они могут быть либо большеугловыми, либо малоугловыми и характеризоваться разным взаимным поворотом и наклоном. Учет этих особенностей важен при получении данных, характеризующих скорость роста зерен. Значение поверхностной межфазной энергии является наряду с радиусом кривизны поверхности решающим фактором, от которого зависит подвижность границы. Скорость движения границы (I) определяется по Бюргерсу:

$$I = \frac{\sigma}{R}\mu,$$

где R — радиус кривизны; σ — межфазная энергия; μ — подвижность.

Схематично взаимосвязь движения границы и ее кривизны иллюстрирует рис. 113. Из рисунка видно, что площадь границы уменьшается при движении по направлению радиуса кривизны. Чтобы понять, как это происходит, надо помнить, что атомы не только перемещаются в кристаллической решетке, но и переходят через границы. При плоской границе зерна эти перемещения сбалансированы, т. е. число атомов, перемещающихся в обоих направлениях, одинаково. Если граница искривлена, то атом, находящийся на вогнутой поверхности, будет иметь больше соседних атомов и, следовательно, меньшую энергию, чем атом, расположенный на выпуклой поверхности (рис. 113). Поэтому перемещения атомов в обоих направлениях через границу окажутся неодинаковыми, вследствие этого сама граница будет смещаться к центру кривизны. Следует помнить, что кривизна поверхности данного зерна зависит от числа его сторон (граней): чем больше сторон имеет зерно по сравнению с соседними зернами, тем больше кривизна каждой стороны (грани) и, следовательно, больше скорость его роста. Если все границы равноценны в энергетическом отношении, то в процессе роста они пересекаются под углом 120°. Исходя из простых геометрических соображений, можно показать, что в реальных зернистых массах, состоящих из зерен неправильной формы с различным числом сторон (граней), для кристаллов, имеющих более шести сторон, их границы будут вогнуты во внутреннюю сторону, а для кристаллов, имеющих менее шести сторон,— во внешнюю сторону (рис. 114).

Так как крупные зерна имеют большое число сторон, границы последних оказываются вогнутыми внутрь и имеют наибольшую кривизну, что обеспечивает рост этих зерен за счет более мелких. Вначале скорость роста больших зерен будет зависеть от числа сторон, однако после того, как зерно вырастет до того размера, при котором его диаметр δ становится намного больше диаметра основных (более мелких) зерен ($\delta \gg \delta_{ср}$), кривизна его границ будет определяться размером основных зерен и будет пропорциональна $1/\delta_{ср}$.

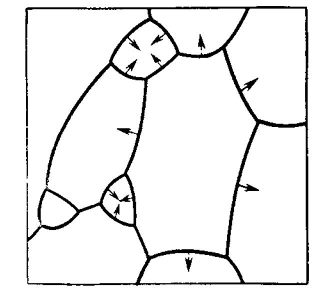
Кинетика процесса вторичной рекристаллизации определяется тем, что скорость роста зерен обратно пропорциональна радиусу кривизны границ зерна. Поскольку радиус кривизны пропорционален диаметру зерен, скорость роста также связана степенной зависимостью с размером зерна

$$\frac{d\delta}{dt} = \frac{K}{\delta^n}.$$

Коэффициент пропорциональности K включает в себя поверхностную энергию и константы, характеризующие диффузионное движение атомов через границы зерен. Если начальный размер намного меньше размера зерен в последующий момент времени, то

$$\delta = (Kt)^{1/(n+1)}.$$

Для большинства технических материалов величина $(n+1)$ лежит в пределах от 3 до 6. Более высокие значения могут быть при небольшом содержании примесных фаз, препятствующих росту зерен. Кроме того, воздействие внешних поверхностей может прекратить рост зерна, как только δ достигнет размеров поперечного сечения образца, так как границы зерен становятся плоскими из-за пересечения с внешней поверхностью.


Рис. 114. Механизм роста зерен при рекристаллизации — границы зерен движутся к центру кривизны, в результате чего малые зерна исчезают

Таким образом, конечный размер зерен зависит от начального размера и температуры рекристаллизации.

Когда поликристаллические материалы изготовляют из тонких порошков, степень вторичной рекристаллизации зависит от размера частиц исходного материала. При использовании грубозернистого материала происходит значительно меньший относительный рост зерен. Причиной этого является специфика скоростей образования центров кристаллизации и роста кристаллов. В тонкоизмельченных материалах, как правило, имеется небольшое число частиц, размер которых значительно больше, чем средний размер частиц. Такие частицы могут действовать как зародыши вторичной рекристаллизации, поскольку в системе уже имеются условия, при которых $\delta_{макс} > \delta_{ср}$ и рост зерен происходит со скоростью, пропорциональной величине $1/\delta_{ср}$. При увеличении же размера частиц исходного материала вероятность присутствия зерен с размером, значительно большим, чем средний, сильно уменьшается, в связи с чем образование центров кристаллизации и вторичная рекристаллизация очень затрудняются, причем скорость роста зерен, пропорциональная $1/\delta_{ср}$, также оказывается меньшей.

При межзеренной рекристаллизации процесс переноса вещества может происходить не только чисто твердофазовым путем, но также через газовую или жидкую фазу. При этом движущей силой процесса также является стремление системы перейти в состояние с минимумом свободной энергии. Поскольку вещество находится в виде поликристаллического порошка, при определении свободной энергии системы необходимо учитывать ту долю ее, которая относится к поверхности, обладающей особыми свойствами из-за ненасыщенности поверхностных связей.

Если dn молей вещества переносится с поверхности сферического зерна радиуса r к большому кристаллу, то уменьшение общей поверхности можно считать равным изменению dS площади поверхности зерна. Убыль изобарного потенциала системы будет

$$\Delta G\, dn = \sigma\, dS, \tag{29}$$

где σ — поверхностное натяжение; ΔG — изменение изобарного потенциала в пересчете на 1 моль.

Количество (молей) вещества для сферического зерна может быть определено из соотношения

$$n = \frac{4}{3}\pi r^3/V,$$

откуда

$$dn = \frac{4\pi r^2}{V}\, dr,$$

$$dS = 8\pi r\, dr,$$

где V — объем 1 моль.

Подставляя эти значения в уравнение (29), получаем

$$\Delta G = 2\sigma V/r.$$

Используя уравнение Томсона, в итоге получаем следующее соотношение:

$$\Delta G = RT \ln \frac{p_r}{p_\infty} = 2V\frac{\sigma}{r}, \tag{30}$$

где p_r — давление пара над зерном порошка; p_∞ — давление пара над кристаллом бесконечно большого размера.

Из соотношения (30) видно, что, как и следовало ожидать, величина ΔG обратно пропорциональна r. Стремление системы к состоянию, при котором свободная энергия минимальна, приводит к росту r. Из уравнения также видно, что с увеличением радиуса зерна уменьшается p_r/p_∞. Так как давление пара над поверхностью крупных зерен ниже, чем над поверхностью мелких, то возникает градиент концентраций, вызывающих перенос вещества от мелких зерен к крупным и последние растут за счет первых. Сходным образом протекает процесс и с участием жидкой фазы — расплава, причем отношение p_r/p_∞ в уравнении (30) заменяется отношением растворимостей. При одном и том же отношении парциальных давлений или концентраций над мелкими и крупными зернами кинетика процесса будет различной в зависимости от абсолютных значений, входящих в это отношение величин, так как от них зависит градиент концентраций, определяющих скорость диффузии. Регулируя состав расплава или газовой фазы, можно в определенных пределах регулировать и сам процесс рекристаллизации.

4.3. ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗНАЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ РЕКРИСТАЛЛИЗАЦИИ В ТЕХНОЛОГИИ СИЛИКАТНЫХ И ДРУГИХ ТУГОПЛАВКИХ МАТЕРИАЛОВ

Проблема регулирования роста кристаллов представляет большой практический интерес. Яркий пример в этом отношении представляет технология люминесцентных материалов. Малые размеры кристаллов люминофора приводят к некоторым негативным для данного класса материалов последствиям. Прежде всего следует отметить, что увеличение пути света вследствие многократного отражения и преломления его на границах зерен вызывает ослабление света за счет поглощения как в объеме кристаллов при частично перекрывающихся спектрах поглощения, так и в поверхностных слоях и в связующем веществе, если из люминофора готовится экран. Кроме того, малый размер и несовершенство кристаллов увеличивают долю безызлучательных переходов на линейных и поверхностных дефектах.

Известно, что размер зерна сегнетоэлектрической керамики оказывает значительное влияние на диэлектрическую проницаемость. Если зерна слишком мелкие, то сегнетоэлектрическая поляризация уменьшается и ее труднее переориентировать электрическим полем. Экспериментально показано, что зерна должны превышать определенный минимальный размер, чтобы в керамике проявлялись обычные пьезоэлектрические свойства. Критический размер зерен зависит от состава материала.

Рекристаллизация при синтезе керамических и других подобных материалов происходит одновременно с процессом спекания, определяющим плотность получаемого материала. Следовательно, термообработку необходимо организовать таким образом, чтобы получить керамику с оптимальной плотностью и величиной зерен, обеспечивающей высокую прочность и оптимальные свойства. Некоторые материалы необходимо обжигать при длительной выдержке и низкой температуре, другие — при возможно более короткой выдержке и высокой температуре.

Большую роль процессов рекристаллизации, играемую в технологии силикатов, можно было проиллюстрировать многочисленными примерами из технологии других керамических материалов, технологии огнеупоров, абразивов, вяжущих веществ. Качество

всех указанных материалов наряду с фазовым составом во многом определяет их микроструктура, т. е. характер огранения отдельных кристаллов, их размер и взаимное расположение, которая формируется очень часто как раз в результате процессов вторичной рекристаллизации. Следует также отметить, что рекристаллизация используется для получения монокристаллов различных тугоплавких веществ.

Контрольные вопросы

1. Опишите, какими особыми свойствами обладают границы зерен в твердых поликристаллических телах.
2. Как влияет процесс рекристаллизации на микроструктуру и свойства материалов? Каково значение этого процесса в технологии силикатных и других тугоплавких материалов?
3. Укажите два типа рекристаллизации и опишите, в чем состоит движущая сила и условия протекания этих процессов.
4. Каков механизм роста зерен при вторичной рекристаллизации?
5. Чем определяется кинетика вторичной рекристаллизации и какая зависимость существует между размером растущего зерна и временем рекристаллизации?

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

Айлер Р. Химия кремнезема. — М.: Мир, 1982, Ч. I, II.

Аппен А. А. Химия стекла. — Л.: Химия, 1974.

Балкевич В. Л. Техническая керамика. — М.: Стройиздат, 1984.

Браун М., Доллимер Д., Галвей А. Реакции твердых тел. — М.: Мир, 1983.

Будников П. П., Гинстлинг А. М. Реакции в смесях твердых веществ. — М.: Стройиздат, 1971.

Глазов В. М. Основы физической химии. — М.: Высшая школа, 1981.

Горшков В. С., Тимашев В. В., Савельев В. Г. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ. — М.: Высшая школа, 1981.

Киорре Д. Г., Крылова Л. Ф., Музыкаитов В. С. Физическая химия. — М.: Высшая школа, 1981.

Косевич А. М. Физическая мехаиика реальных кристаллов. — Киев: Наукова думка, 1981.

Мержанов А. Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез.// В сб.: Физическая химия. Современные проблемы. — М.: Химия, 1983.

Ормонт Б. Ф. Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников. — М.: Высшая школа, 1982.

Погорелый А. Д. Теория металлургических процессов. — М.: Металлургия, 1971.

Прянишников В. П. Система кремнезема. — Л.: Стройиздат, 1971.

Самсонов Г. В., Дворина Л. А., Рудь Б. М. Силициды в технике. — М.: Металлургия, 1979.

Третьяков Ю. Д. Твердофазовые реакции.— М.: Химия, 1978.

Федоров Н. Ф. Введение в химию и технологию специальных вяжущих веществ. — Л.: Изд-во ЛТИ им. Ленсовета, 1976.

Фролов Ю. Г. Курс коллоидной химии. — М.: Химия, 1982.

Химическая технология керамики и огнеупоров/ Под ред. П. П. Будникова, Д. Н. Полубояринова. — М.: Стройиздат, 1972.

Химическая технология стекла и ситаллов/Под ред. Н. М. Павлушкина. — М.: Стройиздат, 1983.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

УКАЗАТЕЛЬ МИНЕРАЛОВ И СОЕДИНЕНИЙ

45—2

ОГЛАВЛЕНИЕ

Учебное издание

Горшков Владимир Сергеевич, **Савельев** Владнмир Григорьевич,
Федоров Николай Федорович

Физическая химия силикатов и других тугоплавких соединений

Зав. редакцией С. Ф. Кондрашкова. Редактор В. Н. Бораненкова. Мл. редакторы С. М. Ерохина, Л. С. Макаркина. Художник В. В. Гарбузов. Художественный редактор Е. Д. Косырева. Технический редактор Т. Д. Гарина. Корректор С. К. Завьялова

ИБ № 6815

Изд. № ХИМ-813. Сдано в набор 16.03.88. Подп. в печать 29.06.88. Формат 60×90$^1/_{16}$. Бум. тип. № 2. Гарнитура литературная. Печать высокая. Объем 25 усл. п. л. + 0,25 усл. п. л. форз. 25,25 усл. кр.-отт. 26,02 уч.-изд. л. + 0,33 уч.-изд. л. форз. Тираж 8000 экз. Зак. № 191. Цена 1 р. 20 к.

Издательство «Высшая школа», 101430, Москва, ГСП-4, Неглинная ул., д. 29/14.

Московская типография № 8 Союзполиграфпрома прн Государственном комитете СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли, 101898, Москва, Хохловский пер., 7.